



M 2014

Desenvolvimento de têxteis com capacidade de remoção ou libertação de odores/fragrâncias

JOANA MAFALDA DE SOUSA PIMENTA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolvimento de têxteis com capacidade de remoção ou libertação de odores/fragrâncias

Tese de Mestrado

de

Joana Mafalda de Sousa Pimenta

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes



Orientador na FEUP: **Doutor Manuel Fernando Ribeiro Pereira**

Orientador na empresa: **Mestre Ana Patrícia da Rocha Cardoso**



Departamento de Engenharia Química

Julho de 2014

Agradecimentos

Queria começar por agradecer aos orientadores desta tese, à Mestre Ana Patrícia da Rocha Cardoso, pela sua orientação e pela disponibilidade que sempre manifestou para me ajudar, e ao Doutor Manuel Fernando Pereira pela disponibilidade e apoio ao longo deste projeto.

Gostaria de agradecer ao Mestre Ricardo Neto por todo o apoio disponibilizado durante o estágio e à Anabela Martins por todo apoio na cromatografia gasosa.

Agradeço ao CeNTI pela cedência do espaço, equipamentos e recursos, que tornaram possível a realização deste trabalho. Agradeço também ao CITEVE por ter possibilitado a utilização de equipamentos.

Não poderia deixar de agradecer a todos os colegas de trabalho do CeNTI que, durante este estágio curricular, e sempre que foi necessário, se disponibilizaram para testar os produtos. Um agradecimento especial às companheiras desta jornada, Ana Rocha e Andreia Ferreira por todo o apoio ao longo destes 5 meses.

Agradeço aos meus pais por me terem dado a oportunidade de tirar um curso superior e por todo o apoio fornecido ao longo destes anos. Ao meu irmão e à minha cunhada.

Agradeço também aos meus pais e irmã do coração por todo o apoio prestado.

Agradeço a todos que de alguma forma marcaram a minha vida e me fizeram crescer. À Carlinha. Aos meus amigos, ao Rúben, à Catarina, ao Fábio, à Carla, à Mariana, à Joana e a todos os outros.

A todos o meu Muito Obrigada!

Resumo

O objetivo deste projeto de mestrado prendeu-se com o desenvolvimento de têxteis com a capacidade de remoção ou libertação de odores/fragrâncias e com a caracterização dos mesmos por métodos baseados em cromatografia gasosa e avaliação sensorial. Este projeto surgiu na sequência do interesse crescente por têxteis com estas funcionalidades, tal como da inexistência de métodos padronizados para as aferir. O mercado já contempla produtos com estas funcionalidades, e especificamente no que se refere à libertação de fragrâncias, a tecnologia de microcápsulas não garante uma libertação controlada, nem a capacidade de recarga dos aromas. Novas abordagens tecnológicas devem ser privilegiadas, envolvendo a utilização de compostos com capacidade de inclusão, como as ciclodextrinas, de modo a colmatar estas limitações.

A abordagem tecnológica seguida na produção dos têxteis com as funcionalidades referidas consistiu na utilização de malha de algodão com β -ciclodextrinas (β -CDs) previamente incorporadas. O método expedito desenvolvido para o doseamento de β -CDs ancoradas ao substrato têxtil, baseado no método espectrofotométrico com fenoltaleína, permitiu comprovar a durabilidade da funcionalização a 30 ciclos de lavagem.

A malha de algodão funcionalizada com β -CDs foi submetida a carga e recarga com óleo de limão por dois processos distintos (pulverização e impregnação). As amostras (sem e com β -CDs) com aroma incorporado foram caracterizadas por cromatografia gasosa com *headspace* e com recurso a um painel de avaliadores.

A cromatografia gasosa com *headspace* permitiu determinar que a libertação de limoneno (constituente principal do óleo de limão) foi superior para as amostras funcionalizadas ao longo do tempo. Na avaliação olfativa foi observado que as amostras funcionalizadas e as amostras controlo (sem CDs), não apresentaram diferenças no que respeitou à perceção de aromas. A baixa quantidade de CDs, presente na malha de algodão funcionalizada, não terá permitido ao painel sensorial percecionar o mecanismo de libertação gradual do aroma, que foi comprovado com recurso à cromatografia gasosa por *headspace*. Foi confirmada a capacidade de recarga por parte do substrato funcionalizado pelo mesmo método.

Adicionalmente, foi avaliado o potencial irritante cutâneo dos têxteis aromáticos desenvolvidos, não tendo sido possível verificar se alguma das amostras origina alteração do efeito barreira da pele.

Paralelamente foi avaliada a capacidade de remoção de odores (fumo de cigarro) dos substratos funcionalizados com β -CDs, com recurso à avaliação olfativa das amostras têxteis. Desta avaliação foi possível aferir que os têxteis funcionalizados com β -CDs não apresentaram capacidade de remoção de odores, nas condições de ensaio testadas.

Assim, foi comprovada a libertação gradual de aroma pelos têxteis desenvolvidos, contudo esta não constitui um resultado satisfatório quando destinada a têxteis com libertação de fragrâncias promotoras de bem-estar.

Palavras Chave (Tema): Têxteis funcionais, aromaterapia, remoção de odores, β -ciclodextrinas.

Abstract

The main objective of this master's thesis was the development of textiles with the ability to remove or release odors / fragrances and their characterization by methods based on gas chromatography and sensory evaluation. This project emerged of the growing interest in textiles with these features, such as the lack of standardized methods for measuring them. The market already offers products with these features, and specifically about the release of fragrances, microcapsule technology does not guarantee a controlled release or the ability to recharge of flavorings. New technological approaches should be favoured involving the use of compounds capable of inclusion, such as cyclodextrins, in order to overcome these difficulties.

The technological approach in the production of textiles with the features mentioned was the incorporation of β -cyclodextrin (β -CD) in knitted cotton by a conventional exhaustion process. The expeditious method developed for the quantification of β -CD anchored to the textile substrate was based on the spectrophotometric method with phenolphthalein solution, and allow to prove the durability of functionalization to 30 washing cycles.

After functionalization with β -CD, the loading and reloading of the textile with lemon oil (selected aroma) was made by two distinct processes (spraying and impregnation). Samples with embedded aroma (control and functionalized) were characterized by a panel of evaluators and gas chromatography with headspace. The headspace gas chromatography allowed to determine that the release of limonene (principal component of lemon oil) was higher for functionalized samples over the time. In olfactory evaluation was noted that the functionalized samples and control samples (without CDs) do not present any differences in the perception of aroma. The low amount of CDs present in the functionalized textile has not allowed the sensory panel to perceive the mechanism of gradual release of aroma, which was confirmed using the headspace gas chromatography. The ability to recharge from the functionalized substrate was confirmed by the same method.

Additionally, the skin irritation potential of aromatic textiles was evaluated and it was not possible to check if any of the samples originate changes in the barrier effect of the skin.

In parallel, the ability of the substrates functionalized with β -CD to remove odors (cigarette smoke) was assessed using the olfactory evaluation of textile samples. This evaluation allows assess that, under the tested conditions, these textiles do not present capacity of remove the odors.

Thus, the gradual release of the aroma by the developed textiles was proven; however, this is not a satisfactory result when designed to textiles with the capability of releasing fragrances that promote the welfare.

Key words (Subject): Functional textiles, aromatherapy, odors removal, β - cyclodextrins.

Declaração

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Assinar e datar

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto.....	1
1.2	Contributos do Trabalho.....	1
1.3	Organização da Tese.....	1
2	Contexto e Estado da Arte.....	3
2.1	Têxteis Funcionais.....	3
2.1.1	Têxteis cosméticos.....	3
2.1.1.1	Têxteis com capacidade de remoção ou libertação de odores/fragrâncias.....	5
2.2	Sistemas de remoção ou libertação de odores/fragrâncias.....	6
2.2.1	Microcápsulas.....	6
2.2.1.1	Aplicações Têxteis.....	6
2.2.2	Ciclodextrinas	8
2.2.2.1	Aplicações Têxteis.....	11
2.3	Avaliação da capacidade de remoção ou libertação de odores/ fragrâncias em têxteis.....	13
3	Materiais e Métodos	15
3.1	Materiais.....	15
3.1.1	Substrato Têxtil e Reagentes	15
3.2	Métodos	15
3.2.1	Determinação da constante de formação do complexo	15
3.2.2	Quantificação das β -CDs.....	16
3.2.2.1	Em solução.....	16
3.2.2.2	Em substrato têxtil.....	17
3.2.3	Libertação de aroma.....	17
3.2.3.1	Carga e Recarga de Fragrância	17
3.2.3.1.1	Impregnação	18
3.2.3.1.2	Pulverização	18
3.2.3.2	Fração de aroma incorporado	18

Desenvolvimento de têxteis com capacidade de remoção ou libertação de odores/fragrâncias	
3.2.3.3	Painel de avaliadores 18
3.2.3.4	Cromatografia gasosa com <i>headspsce</i> 19
3.2.3.5	Avaliação do potencial irritante cutâneo 20
3.2.4	Remoção de odores 22
3.2.4.1	Painel de avaliadores 23
4	Resultados e Discussão 24
4.1	Quantificação das β -CDs 24
4.1.1	Em solução 24
4.1.2	Em substrato têxtil 24
4.2	Libertação de aroma 26
4.2.1	Painel de avaliadores 26
4.2.2	Cromatografia gasosa com <i>headspace</i> 31
4.2.3	Avaliação do potencial irritante cutâneo 37
4.3	Remoção de odores 38
5	Conclusões 42
5.1	Objetivos Realizados 43
5.2	Limitações e Trabalho Futuro 43
5.3	Apreciação final 44
Referências 45	
Anexo A - Cálculo da constante de formação do complexo 48	
Anexo B - Cálculo dos limites de deteção e quantificação 51	
Anexo C - Avaliação sensorial amostra A 52	
Anexo D – Avaliação sensorial controlo processado 55	

Índice de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática da libertação do agente ativo na pele, adaptado de (Teixeira, 2010)	7
Figura 2 - Estrutura e propriedades das α , β e γ -CDs, adaptado de (Andreas, et al., 2010).	8
Figura 3 - Mecanismo de formação de complexos de inclusão por parte das CDs, para a libertação controlada de aromas e perfumes (a) e remoção de odores desagradáveis (b) adaptado de (Andreas, et al., 2010).	11
Figura 4 - Amostras utilizadas para o estudo da libertação de aroma por cromatografia gasosa com <i>headspace</i> .	19
Figura 5 - Fotografias da marcação, medições com as sondas Mexameter® MX 18 (esquerda) e Tewameter® TM 300 (direita) e fixação das amostras com adesivo.	22
Figura 6 - Montagem experimental utilizada para avaliar a capacidade de remoção de odores.	23
Figura 7 - Reta de calibração para a quantificação das β -CDs.	24
Figura 8 - Quantidade de β -CDs retidas na malha de algodão (Amostra A) após os respetivos ciclos de lavagem.	25
Figura 9 - Quantidade de β -CDs retidas na malha de algodão (Amostra B) após os respetivos ciclos de lavagem.	25
Figura 10 - Avaliação sensorial referente à amostra controlo impregnada.	27
Figura 11 - Avaliação sensorial referente à amostra funcionalizada impregnada.	27
Figura 12 - Avaliação sensorial referente à amostra controlo pulverizada.	28
Figura 13 - Avaliação sensorial referente à amostra funcionalizada pulverizada.	28
Figura 14 - Avaliação sensorial referente à amostra controlo impregnada.	29
Figura 15 - Avaliação sensorial referente à amostra controlo processado impregnada.	30
Figura 16 - Avaliação sensorial referente à amostra funcionalizada impregnada.	30
Figura 17 - Cromatograma padrão obtido para as amostras têxteis analisadas.	31
Figura 18 - Variação da área do pico do limoneno em função do tempo de exposição ao ar para as amostras sujeitas a carga por impregnação.	32
Figura 19 - Variação da área do pico do limoneno em função do tempo de exposição ao ar para as amostras sujeitas a recarga por impregnação.	33
Figura 20 - Variação da área do pico do limoneno em função do tempo de exposição ao ar para as amostras sujeitas a carga por pulverização.	33
Figura 21 - Variação da área do pico do limoneno em função do tempo de exposição ao ar para as amostras sujeitas a recarga por pulverização.	34
Figura 22 - Variação da área do pico do limoneno em função do tempo de exposição ao ar para as amostras sujeitas a carga por impregnação.	36

Figura 23 - Variação da área do pico do limoneno em função do tempo de exposição ao ar para as amostras sujeitas a carga por pulverização.	36
Figura 24 - Variação média do Eritema a 4 horas de simulação de utilização de amostras de algodão com diferentes acabamentos funcionais, amostra de algodão controlo e amostra de algodão com 50 µL de SLS, para as zonas de teste localizadas na face interna do antebraço.	37
Figura 25 - Variação média da <i>TEWL</i> a 4 horas de simulação de utilização de amostras de algodão com diferentes acabamentos funcionais, amostra de algodão controlo e amostra de algodão com 50 µL de SLS, para as zonas de teste localizadas na face interna do antebraço.	37
Figura 26 - Avaliação sensorial referente à amostra controlo para cada ciclo de exposição, ao fim de 150 minutos.	39
Figura 27 - Avaliação sensorial referente à amostra A para cada ciclo de exposição, ao fim de 150 minutos.	39
Figura 28 - Avaliação sensorial referente à amostra B para cada ciclo de exposição, ao fim de 150 minutos.	39
Figura 29 - Avaliação sensorial referente à amostra controlo, controlo processado e funcionalizada, ao fim de 150 minutos.	40

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Efeitos sedativos ou emoção dos óleos essenciais, adaptado de (Wang e Chen, 2005).....	5
Tabela 2 - Propriedades das ciclodextrinas, adaptado de (Andreaus, et al., 2010)	9
Tabela 3 - Escala avaliativa da intensidade de aroma/odor presente nas amostras	19
Tabela 4 - Valores da TEWL e do respetivo estado da pele.....	21
Tabela 5 - Fração de aroma incorporado para as amostras em estudo.....	27
Tabela 6 - Fração de aroma incorporado para as amostras em estudo.....	29
Tabela 7 - Identificação dos compostos voláteis libertados pelas amostras têxteis analisadas	31
Tabela 8 - Fração de aroma incorporado para as amostras em estudo.....	32

Notação e Glossário

Abs	Absorvância	
A	Área	contagens·min
M	Concentração molar	mol·L ⁻¹
m	Massa	g
T	Temperatura	°C
TEWL	Perda de água transepidérmica	g·h ⁻¹ ·m ⁻²
V	Volume	L

Letras gregas

λ	Comprimento de onda	nm
-----------	---------------------	----

Lista de Siglas

CeNTI	Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes
CITEVE	Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal
CO	Malha 100% algodão biológico
CDs	Ciclodextrinas
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
e-nose	Eletronic-nose
GC	Cromatografia Gasosa
UV-VIS	Ultravioleta-visível
RMN	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
SLS	Sulfato de laurilo e sódio
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O objetivo deste projeto de mestrado consistiu na produção de têxteis com a capacidade de remover ou libertar odores/fragrâncias. O desenvolvimento de têxteis com novas propriedades funcionais tem sido alvo de interesse por diversas áreas como a cosmética, a medicina, a higiene e o desporto e lazer, entre outras. Uma das funcionalidades com interesse crescente em produtos variados baseia-se na possibilidade destes absorverem os maus odores do meio circundante. Os têxteis enquanto substratos usados em contacto com o corpo, e presentes em ambientes envolventes, podem assumir um papel ativo na remoção de odores desagradáveis. Recentemente tem-se observado um interesse crescente na obtenção de têxteis com capacidade de libertação de fragrâncias promotoras de bem-estar (aromaterapia). O mercado já contempla substratos têxteis com estas funcionalidades, designadamente têxteis de primeira camada e têxteis-lar. Contudo estes não garantem uma durabilidade satisfatória do efeito. Existem diversas abordagens tecnológicas que podem ser adotadas para a obtenção destas funcionalidades em têxteis, destacando-se a utilização de microcápsulas e de compostos com capacidade para a criação de complexos de inclusão (quer com odores desagradáveis, quer com fragrâncias) como as ciclodextrinas. Contudo, não existem ainda métodos padronizados para quantificar a capacidade de inclusão/libertação de odores/fragrâncias em têxteis. Assim, os principais objetivos deste projeto incluíram o desenvolvimento de têxteis com capacidade de remoção de odores e libertação de fragrâncias, e de métodos de caracterização dos têxteis produzidos, baseados em cromatografia gasosa e avaliação sensorial.

1.2 Contributos do Trabalho

Este é um projeto interdisciplinar que contempla diferentes áreas como a Química, a Engenharia Química e a Engenharia Têxtil.

O Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes (CeNTI), no qual o projeto em apreço foi desenvolvido, é um centro pioneiro em diversas áreas de atuação, sendo uma delas a dos materiais (têxteis) funcionais. Este projeto de mestrado tem como finalidade desenvolver têxteis com capacidade de remoção de odores ou libertação controlada e prolongada de fragrâncias, constituindo um contributo para a evolução na área referida, ampliando a oferta do CeNTI no que concerne aos têxteis com propriedades funcionais.

1.3 Organização da Tese

A presente tese dividiu-se em cinco capítulos. No Capítulo dois, Contexto e Estado da Arte, é apresentado o estado da arte sobre têxteis com capacidade de remover ou libertar odores/fragrâncias,

tal como os sistemas utilizados para dotar o têxtil das funcionalidades referidas, e os métodos de caracterização utilizados na validação deste tipo de sistemas e dos produtos têxteis que os possuem. No Capítulo três, Materiais e Métodos, são descritas as técnicas e os procedimentos experimentais adotados no decurso da caracterização dos sistemas de libertação de fragrâncias, e dos têxteis contendo os sistemas referidos, são também referenciados os materiais e equipamentos utilizados no decurso do projeto. No Capítulo quatro, Resultados e Discussão, apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos, comparando-os, sempre que possível, com os resultados publicados em artigos científicos. No Capítulo cinco, são apresentadas as principais conclusões do projeto, que resumem os resultados do trabalho elaborado, sendo enquadrados os resultados obtidos com os objetivos enunciados. Em anexo encontram-se informações que, sendo consideradas menos relevantes, servem para a melhor compreensão e esclarecimento do trabalho.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Têxteis Funcionais

A evolução da ciência e da engenharia tem operado uma transformação nos produtos têxteis, tornando-os mais específicos e adaptados às necessidades dos consumidores. Os têxteis funcionais surgiram como produtos que pretendem satisfazer requisitos funcionais bem determinados, que se sobrepõem às necessidades estéticas e de conforto, garantidas por um têxtil convencional. Podem referir-se funcionalidades diversas, com especial atenção para as destinadas à proteção, conforto, fácil cuidado, e também à cosmética (Coelho, 2010). Exemplos dessas funcionalidades incluem as propriedades de gestão térmica (proteção ao calor ou frio extremos), proteção à radiação UV, retardância à chama, propriedades barreira a agentes químicos, propriedades anti-estáticas, propriedades de gestão de humidade e respirabilidade melhoradas, propriedades de resistência e repelência a água e nódoas, propriedades antimicrobianas, propriedades anti-estáticas e hidratantes, entre outras (Merino, 2011). Grande parte destes desenvolvimentos estão diretamente relacionados com a área dos acabamentos têxteis, quer ao nível da alteração superficial das propriedades dos materiais, quer ao nível da modificação química do próprio substrato têxtil.

O conceito de vestuário funcional que atua como uma segunda pele tem vindo a assumir uma importância crescente, recorrendo-se assim à capacidade de funcionalização de materiais, que confirmem ou melhorem propriedades de desempenho nos têxteis (Merino, 2011). Os têxteis são conhecidos pela sua capacidade de absorção de fluidos, mas os avanços na tecnologia têxtil permitiram revelar que podem também ser dotados de um papel ativo no fornecimento de compostos variados ao corpo humano ou ao ambiente envolvente. Efetivamente tem-se observado um interesse crescente na obtenção de têxteis com capacidade de libertação de compostos diversos, designadamente fragrâncias, para aplicação em vestuário de primeira camada, mas também em têxteis-lar (como cortinas) e têxteis para o interior automóvel. Paralelamente, tem-se observado uma apetência dos consumidores para materiais têxteis que neutralizem os maus odores, gerados no decurso da prática desportiva (vestuário de primeira camada), ou provenientes do tabaco, por exemplo.

2.1.1 Têxteis cosméticos

Os têxteis cosméticos, quando em contacto com a pele, têm a capacidade de transferir para o corpo humano uma substância ativa com propriedades cosméticas. Tal é conseguido pela incorporação do agente ativo, geralmente microencapsulado, no substrato têxtil, de modo a que a fricção e a pressão geradas na interação entre o têxtil e o corpo humano potenciem a sua transferência. No caso de um tecido contendo um aroma, a libertação da fragrância resulta numa sensação de bem-estar e frescura por parte do utilizador (Cheng, et al., 2008). Os têxteis cosméticos podem dividir-se em subcategorias dependendo do princípio ativo em causa. Surgem assim têxteis com propriedades hidratantes, adelgaçantes e reafirmantes, e

também têxteis aromáticos. A inovação dos têxteis cosméticos apresenta-se mais vantajosa do que a utilização apenas do produto cosmético, pois o tempo de ação do têxtil sobre a pele será superior. Não obstante, a aplicação de um agente cosmético, indicado para aplicação tópica (como é o caso de um creme), é demorada, deixa a pele gordurosa e faz com que esta tarefa seja incômoda. As desvantagens associadas a este tipo de têxteis incluem a libertação ineficaz do princípio ativo e a fraca absorção pela pele do mesmo (Shi e Xin, 2007).

Atualmente existem no mercado artigos variados baseados em têxteis cosméticos, como roupa interior, meias, cintas e calças de ganga (Guarducci, 2006). A marca *Lyless* apresenta produtos que recorrem à microencapsulação de ativos com propriedades reafirmantes, adelgaçantes e hidratantes para aplicação em produtos como cintas, *leggings*, calções, mangas entre outros (Lyless, 2008).

A empresa química para têxteis, *Cognis*, desenvolveu um método de microencapsulação de substâncias hidratantes, revitalizantes, repelente de insetos, entre outras, denominado, *Skintex*[®]. A libertação da substância ativa ocorre tanto por ligeira fricção, como pela degradação da membrana envolvente da microcápsula por ação de enzimas presentes na pele (Cheng, et al., 2008).

No que concerne a aferição do nível de segurança e qualidade deste tipo de têxteis, refira-se a utilização de sondas de corneometria para monitorização das propriedades da pele *in vivo*, antes e após a utilização do têxtil funcional. Trata-se de uma abordagem amplamente utilizada na caracterização e avaliação dos têxteis funcionais (cosmetotêxteis). Os ensaios de aplicação única sob oclusão, conhecidos como “patch test”, são amplamente utilizados na caracterização do potencial irritante cutâneo de ingredientes e produtos cosméticos (Reuter, et al., 2008; Stewart, 1996). Neste tipo de teste podem ser avaliadas diferentes propriedades da pele, nomeadamente o eritema e a perda de água transepidérmica (TEWL). O eritema (expresso em unidades arbitrárias) está relacionado com a vermelhidão da pele, constituindo um parâmetro usado na avaliação da irritação da pele, ao passo que a TEWL (expressa em $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) é o parâmetro mais importante na avaliação de possíveis alterações do efeito barreira da pele. Para tais ensaios existem normas orientadoras (Pinnagoda, et al., 1990; Fullerton, et al., 1996).

É geralmente reconhecido que medições *in vivo* das taxas TEWL através da pele humana podem ser usados para monitorizar de modo não invasivo as alterações na função de barreira do estrato córneo. Em pele normal, saudável, a barreira é efetiva e as taxas da perda de água transepidérmica são tipicamente baixas. Se a barreira não estiver totalmente funcional devido a processos patológicos ou à deterioração por agentes físicos ou químicos, haverá um aumento nas taxas de perda de água que está relacionado diretamente com essas alterações. A avaliação da perda de água transepidérmica é realizada através da medição do fluxo de vapor à superfície da pele (Elsner, et al., 1994). A avaliação do eritema da pele também pode ser utilizada como indicador do potencial irritante cutâneo. Para medir este indicador, são avaliados dois componentes, maioritariamente responsáveis pela cor da pele, a melanina e a hemoglobina (eritema) (Courage + Khazaka electronic GmbH). As quantidades (isto é, as concentrações de melanina e hemoglobina) podem ser avaliadas a partir de informações contidas no sinal ótico difusamente refletido

Desenvolvimento de têxteis com capacidade de remoção ou libertação de odores/fragrâncias pela pele humana (Dolotov, et al., 2004). O sulfato de laurilo e sódio (SLS) é frequentemente usado como controlo positivo, tanto em medições de eritema como TEWL, em virtude do seu reconhecido poder irritante (Tupker, et al., 1997).

2.1.1.1 Têxteis com capacidade de remoção ou libertação de odores/fragrâncias

Uma das subcategorias dos têxteis cosméticos inclui os têxteis com capacidade de remoção ou libertação de odores/fragrâncias.

Os têxteis enquanto substratos em contacto com o corpo, e presentes em ambientes envolventes, podem assumir um papel ativo na remoção de odores desagradáveis. Adicionalmente, tem-se observado um interesse crescente na obtenção de têxteis com capacidade de libertação de fragrâncias promotoras de bem-estar, recorrendo à aromaterapia. O termo aromaterapia foi cunhado pelo químico francês *RM Gattefosse* no final de 1920, sendo este o responsável pela perceção das excelentes propriedades antissépticas e permeabilidade da pele a óleos essenciais. *Bauchbauer* propôs como definição para aromaterapia o uso terapêutico de fragrâncias que volatilizam para curar ou mitigar doenças, infeções e indisposição. Deste modo, o termo aromaterapia foi introduzido para designar os efeitos farmacológicos dos óleos essenciais. Por outro lado, em 1982 surge o termo aromacologia, o qual dá enfoque à relação intrínseca entre a psicologia (estados emocionais) e as fragrâncias (Wang e Chen, 2005). Note-se que na maioria das vezes se recorre ao termo aromaterapia para designar os efeitos farmacológicos e psicológicos dos óleos essenciais, não sendo feita a distinção acima referida. O olfato é o mais forte dos cinco sentidos do ser humano, o único sentido que não descansa, mesmo durante o sono. Quando o nariz deteta uma alteração na atmosfera que nos rodeia ele recorre à memória para identificar esse cheiro (Devan Chemicals). Uma vez identificado este pode despertar no ser humano uma variedade de sentimentos e emoções tais como relaxamento e bem-estar. Os óleos essenciais são a base da produção de vários aromas naturais, podendo proporcionar alguns dos efeitos emocionais referidos na Tabela 1.

Tabela 1 - Efeitos sedativos ou emoção dos óleos essenciais, adaptado de (Wang e Chen, 2005)

Emoção	Óleos essenciais com efeitos sedativos
Ansiedade	Limão, camomila, rosa, cravo, benjoim, cardamomo e jasmim
Estimulação	Cânfora, óleo de bálsamo
Raiva	Camomila, óleo de bálsamo, rosa, <i>Ylang ylang</i>
Alergia	Camomila, jasmim e óleo de bálsamo
Tensão	Cânfora, cipreste, baunilha, jasmim, óleo de bálsamo, lavanda, sândalo
Irritabilidade	Camomila, cânfora, cipreste, lavanda

Existem diversas empresas que incorporaram a aromaterapia no desenvolvimento dos seus produtos, no sentido de proporcionar o bem-estar ao ser humano. As áreas com maior desenvolvimento centram-se nos cosméticos, incensos, velas e ambientadores. A investigação mostra que o desenvolvimento neste setor é movido pela tendência de criar ambientes domésticos agradáveis, bem como pelo uso funcional de produtos neutralizadores de odor ou repelentes de insetos. Mais recentemente, a indústria têxtil

identificou também a oportunidade de se aliar à aromaterapia, tendo surgido no mercado têxteis funcionais com aromas/fragrâncias, particularmente vestuário de primeira camada e têxteis-lar (Wang e Chen, 2005). Recentemente o estilista *Brandon Svarc* lançou umas calças de ganga que contém microcápsulas que libertam fragrância de hortelã recorrendo à tecnologia *Scratch-and-sniff* (British Broadcasting Corporation, 2014). No presente ano, será lançada pela marca portuguesa Ana Sousa uma *t-shirt* com aroma a rosas. Este é conhecido por possuir propriedades depurativas, ajudando a hidratar e rejuvenescer a pele, assim como a reduzir a ansiedade. O produto integra a coleção primavera/verão 2014 e liberta cheiro a rosas que perdurará por 20 lavagens. Tal funcionalidade é garantida pela incorporação de microcápsulas na malha, permitindo uma libertação gradual do aroma, que ocorre por fricção e movimento da malha com o corpo (Sapo).

Apesar de já existirem produtos que contemplem estas funcionalidades, estes não garantem uma durabilidade satisfatória do efeito. O presente trabalho focou a sua atenção no desenvolvimento de sistemas capazes de remover ou libertar odores/fragrâncias. Diversas abordagens tecnológicas podem ser adotadas para a obtenção destas funcionalidades em têxteis, contudo a atenção será orientada para as microcápsulas e ciclodextrinas.

2.2 Sistemas de remoção ou libertação de odores/fragrâncias

2.2.1 Microcápsulas

Microcápsulas são pequenas partículas com tamanho compreendido entre 1 e 1000 μm , que contêm no seu interior um agente ativo revestido por uma membrana polimérica natural ou sintética. As microcápsulas são usadas quando se pretende que um determinado composto ativo seja libertado de forma controlada ou esteja protegido da oxidação causada pela luz, calor e humidade. São também usadas para evitar a evaporação de compostos voláteis, mascarar sabores ou odores e também diminuir o efeito tóxico de pesticidas ou medicamentos (Rodrigues, et al., 2008). As microcápsulas são aplicadas em diferentes áreas como a farmacêutica e a cosmética, pelo que são usados diferentes métodos de encapsulação para a sua produção como coacervação, co-extrusão, *spray drying*, *Fluid bed coating*, polimerização interfacial e polimerização *in situ*.

No caso das microcápsulas as técnicas de caracterização às quais se costuma recorrer são a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a espectroscopia de Raman. Quando se pretende avaliar a estabilidade térmica das microcápsulas recorre-se à análise termogravimétrica (Brasileiro, 2011; Monllor, et al., 2007). Outro método de caracterização das microcápsulas é a dispersão laser na qual se avalia a distribuição do tamanho das partículas (Teixeira, 2010).

2.2.1.1 Aplicações Têxteis

Na produção de têxteis com recurso à tecnologia de microencapsulação de princípios ativos, o enfoque é colocado na obtenção de uma elevada robustez da microcápsula para prolongar o aprisionamento do

princípio ativo, e assim prolongar a durabilidade da sua libertação. Tal implica que, por vezes, o contacto com a pele não origine a rutura necessária da microcápsula, o que a torna ineficaz (Marinkovic, et al., 2005).

No caso da microencapsulação de fragrâncias para aplicação têxtil, grande parte dos sistemas existentes no mercado centram-se no uso de resinas de formaldeído, de fenol-formaldeído ou melamina-formaldeído (Rodrigues, et al., 2008). Contudo estas apresentam vários problemas a nível ambiental e como tal existem limites de exposição para esta substância, nomeadamente na área têxtil. O contacto direto desta resina com o corpo humano é crítico limitando assim o seu uso (Viegas e Prista, 2009). Assim, foram desenvolvidos outros sistemas, nomeadamente as microcápsulas de poliuretano-ureia. Estas mostram-se atrativas pois não apresentam problemas ambientais, são sistemas poliméricos versáteis aos quais se pode atribuir propriedades físicas, químicas e mecânicas específicas, são de fácil preparação, e apresentam elevada estabilidade química e térmica. Contudo o problema deste sistema, tal como o da maioria das microcápsulas no mercado é o mecanismo de libertação e também a duração da funcionalização do têxtil (Rodrigues, et al., 2008). O agente ativo pode ser libertado por dissolução, fricção, difusão ou então por ação da temperatura, do pH e também da humidade. Pode ainda ocorrer por fratura, sendo o revestimento quebrado por forças externas, como a pressão. Assim, outro dos problemas destes sistemas prende-se pela necessidade de uma ação mecânica para o caso de se pretender a libertação do ativo encapsulado.

Na Figura 1 é possível observar a libertação do agente ativo de uma microcápsula para a pele. As microcápsulas são normalmente aplicadas em têxteis por processos de estampagem, impregnação, pulverização, revestimento, ou incorporadas na fibra, durante a sua extrusão (Nelson, 2008). O recurso a um agente *cross-linking* aumenta a eficácia da fixação deste sistema ao têxtil, permitindo aumentar a durabilidade à lavagem do têxtil funcionalizado. Exemplos destes agentes são emulsões de acrilato e poliuretano (Rodrigues, et al., 2008; Teixeira, 2010).



Figura 1 - Representação esquemática da libertação do agente ativo na pele, adaptado de (Teixeira, 2010)

1- Fibra têxtil; 2- Libertação do agente ativo; 3- Agente *cross-linking*.

O que se pretende para a maioria dos sistemas de libertação de fragrâncias em têxteis é que sejam fáceis de aplicar, não afetem as propriedades intrínsecas dos têxteis e resistam durante o tempo de vida útil do têxtil, incluindo os processos normais de cuidado, como a lavagem e secagem, ou seja, pretende-se uma ligação eficiente agente ativo/substrato têxtil. No entanto, esta pode comprometer a obtenção de uma

Desenvolvimento de têxteis com capacidade de remoção ou libertação de odores/fragrâncias interação eficiente entre o agente ativo e a pele, e consequentemente, um efeito positivo na pele (Nelson, 2002). Neste tipo de sistemas surge ainda associada a desvantagem de não ser possível fazer recarga do mesmo, o que torna este processo irreversível. Assim, após rutura da microcápsula e consequente libertação do ativo o têxtil perde a funcionalidade adquirida. Quando as microcápsulas estão fixadas ao substrato têxtil a técnica de caracterização morfológica que pode ser utilizada é a microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

No que toca à microencapsulação de fragrâncias a *Woolmark Development International Ltd*, (WDI) desenvolveu uma tecnologia denominada *Sensory Perception Technology* (SPT) na qual a fragrância é libertada da microcápsula quando em contacto com a pele, mas de forma gradual (Cheng, et al., 2008). Em Portugal, a empresa *Devan* desenvolveu as microcápsulas *eSCENTial*[®], as quais quando aplicadas no têxtil garantem uma libertação controlada e prolongada da fragrância. Nesta invenção, patente PCT/IB2006/050605, as microcápsulas contêm grupos reativos que vão reagir de forma covalente com os grupos reativos do têxtil. Estas são também resistentes a ciclos de lavagem e podem ser aplicadas em vestuário de primeira camada, têxteis lar, roupas desportivas e camisas. Com esta abordagem, as microcápsulas podem reter no seu interior diferentes fragrâncias, distribuindo-se assim nas coleções de aromaterapia, frescura, natureza pura, frutadas e cuidado com a pele (Devan Chemicals).

2.2.2 Ciclodextrinas

As ciclodextrinas (CDs) são oligossacáridos cíclicos de glicose com estrutura tronco-cónica. As CDs naturais mais comuns são as α -ciclodextrinas (α -CDs), β -ciclodextrinas (β -CDs) e γ -ciclodextrinas (γ -CDs) constituídas respectivamente por 6, 7 e 8 unidades de glicose, como mostra a Figura 2 (Cunha-Filho e Sá-Barreto, 2007). Estas são resultado da degradação da molécula de amido por ação da enzima ciclodextrina glicosiltransferase (*CGTase*) (Costa, et al., 2007).

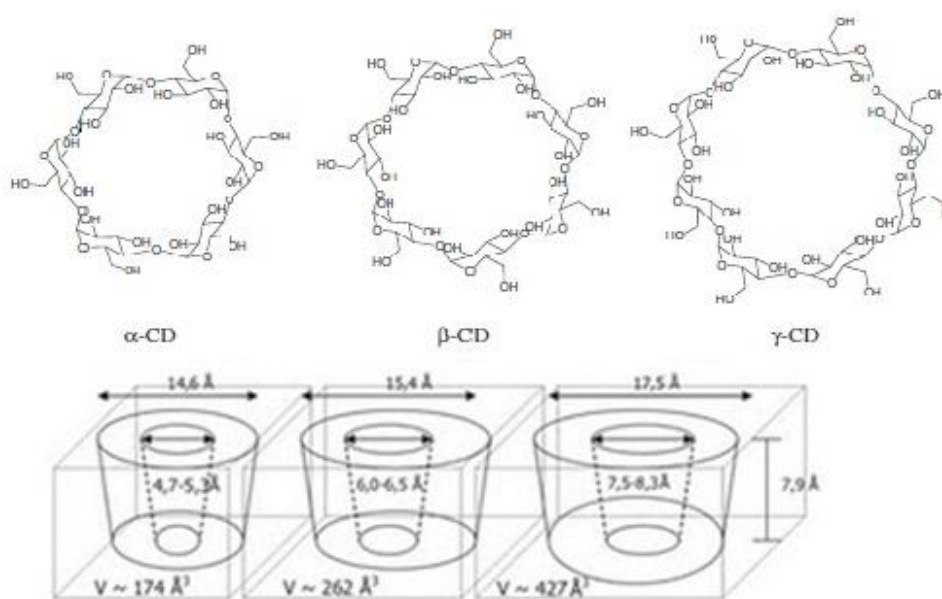


Figura 2 - Estrutura e propriedades das α , β e γ -CDs, adaptado de (Andreus, et al., 2010).

A estrutura espacial cônica e a orientação dos grupos hidroxilos para o exterior conferem a estes açúcares cíclicos propriedades físico-químicas únicas, sendo capazes de solubilizar-se em meio aquoso e ao mesmo tempo encapsular no interior da sua cavidade moléculas hidrofóbicas. Graças a esta estrutura estas moléculas apresentam habilidade de formar complexos com compostos sólidos, líquidos e gasosos (Cunha-Filho e Sá-Barreto, 2007).

O preço das CDs funcionalizadas é bastante mais elevado do que o das CDs ditas comuns. Assim, da enorme variedade de ciclodextrinas, as α , β e γ são as de maior interesse comercial, até porque são estas que posteriormente poderão ser funcionalizadas (Andreaus, et al., 2010). As propriedades destas moléculas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades das ciclodextrinas, adaptado de (Andreaus, et al., 2010)

Propriedades	α -Ciclodextrinas	β -Ciclodextrinas	γ -Ciclodextrinas
Unidades de Glicose	6	7	8
Peso molecular, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	972,86	1135,01	1297,15
Solubilidade em água, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (25 °C)	0,114	0,016	0,179
Ponto de fusão, °C	278	298-300	267
Número de moléculas de água na cavidade	6	11	17

Embora apresentem várias características desejáveis como a sua origem natural e também o seu tamanho nanométrico, é a capacidade de formar complexos com diversos compostos que tornam estas moléculas tão especiais. Neste mecanismo a molécula encapsulada é denominada de hóspede (*guest*), enquanto a molécula de ciclodextrina é denominado de hospedeiro (*host*) -mecanismo *host-guest*.

Segundo *Martin Del Valle* (2004), as CDs após encapsularem os compostos, conferem-lhes algumas características como aumento da solubilidade (caso se trate de um hóspede insolúvel) e proteção contra oxidação, radiação UV ou visível, e também do calor. Além disso, após a formação do complexo, o composto torna-se mais estável, sendo possível controlar a volatilidade e sublimação do hóspede, aprisionar maus odores e mascarar sabores desagradáveis tal como controlar a libertação de fragrâncias e medicamentos. Assim, as ciclodextrinas são usadas em alimentos, produtos farmacêuticos, cosméticos e na indústria têxtil.

Os complexos de inclusão formados são energeticamente favoráveis, uma vez que a deslocação das moléculas de água pelo hóspede hidrofóbico provoca uma interação apolar-apolar que leva à diminuição da tensão do anel da ciclodextrina, que por sua vez conduz a uma maior estabilidade e a um menor estado de energia. O complexo formado não é permanente sendo que a longevidade e a resistência do mesmo variam com vários fatores, como o tamanho da molécula encapsulada (que deve ser compatível com a cavidade da CD), as interações de *Van der Waals*, a libertação das moléculas de água, as ligações de hidrogénio, as interações hidrofóbicas e também a libertação da tensão conformacional (Bhaskara-Amrit, et al., 2011; Martin Del Valle, 2004).

Além dos fatores já referidos para a formação do complexo deve-se ter em conta alguns critérios como a polaridade da molécula encapsulada e a sua competição com outros compostos presentes no meio para formar o complexo com a ciclodextrina (Coelho, 2010).

No processo de formação de complexos de inclusão com CDs, uma característica fundamental a ter em conta é que os complexos de inclusão apresentam características diferentes comparativamente com os compostos isolados. Assim, em teoria, qualquer técnica capaz de detetar estas diferenças é suscetível de ser utilizada para aferir a formação de complexos de inclusão.

No caso das CDs, aquando desta caracterização, outro fator a ter em conta é o estado físico da amostra, sendo que amostras em solução podem ser caracterizadas por técnicas diferentes de amostras no estado sólido.

Em solução, a caracterização dos complexos de inclusão formados com as CDs pode ser feita recorrendo a técnicas como a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de fluorescência e de ultravioleta-visível (UV-VIS), modelagem molecular e diagramas de solubilidade de fases. O uso destes diagramas baseia-se na medição da influência que o efeito de complexação tem na solubilidade do substrato. As técnicas de espectroscopia de fluorescência e de ultravioleta-visível são utilizadas devido à sua capacidade de registar pequenas variações com elevada sensibilidade, importante para o estudo da formação de complexos de inclusão (Marques, 2010; Neto, 2012). Refira-se o método espectralométrico de doseamento de CDs em solução, a partir da sua capacidade de formação de complexos de inclusão com a fenolftaleína. A fenolftaleína é normalmente utilizada como indicador de pH, mudando de uma cor rosa forte (pH básico), para incolor (pH ácido). Este agente possui a particularidade de complexar com as ciclodextrinas, e formar um complexo de inclusão (estequiometria 1:1, isto é, uma molécula de ciclodextrina complexa com uma molécula de fenolftaleína), que ao ser formado torna a solução incolor, se estiver num meio ligeiramente alcalino. Para garantir que o pH não varia é necessário preparar a solução de fenolftaleína num meio tamponado. Assim a concentração de β -CDs pode ser medida pela descoloração de uma solução de fenolftaleína, a 550 nm, comprimento de onda máximo de absorção do complexo β -ciclodextrina: fenolftaleína (Neto, 2012; Cabrales, et al., 2012).

No sentido de se promover a libertação controlada de aromas vários estudos têm sido feitos com o sentido de provar a complexação do aroma com as CDs. Na literatura surgem vários relatos que comprovam a formação do complexo de inclusão com óleos essenciais, nomeadamente com o óleo de lavanda e limão. No sentido de comprovar a formação do complexo de inclusão é calculada a constante de formação do complexo formado entre o óleo essencial (ou composto volátil) e as CDs (Bhandari, et al., 1998; Ciobanu, et al., 2012; Ciobanu, et al., 2013). Assim, quando se pretende avaliar a formação de complexos de inclusão com aromas são referenciados métodos como a cromatografia gasosa com *headspace* (Ciobanu, et al., 2013; Ciobanu, et al., 2012).

2.2.2.1 Aplicações Têxteis

As CDs têm despertado o interesse de vários grupos de pesquisa e fabricantes de auxiliares têxteis, pela sua origem natural e pelas suas propriedades de complexação com diversas moléculas químicas.

Existem diversas CDs, funcionalizadas com diferentes grupos, sendo possível sintetizar CDs com os grupos funcionais que se desejarem. As CDs naturais servem como base para diversos derivados, entre eles CDs metiladas (M- β -CD) e hidroxipropiladas (HP- β -CD). Estas modificações diminuem as interações entre as moléculas das CDs e aumentam a sua solubilidade em água e em diferentes solventes orgânicos. Alguns artigos reportam a utilização de CDs modificadas na funcionalização de têxteis, nomeadamente das monoclorotriazinil- β -CD (MCT- β -CD), que possuem um grupo reativo, o grupo monoclorotriazínico, que garante a maior reatividade da molécula para substratos têxteis. Na indústria têxtil, devido ao elevado custo das CDs modificadas, a preferência é dada às β -CDs. Assim, outra grande vantagem associada às β -CDs prende-se pelo seu baixo custo.

Na indústria têxtil, as CDs podem ser utilizadas como auxiliares nos processos de lavagem e de tingimento. É relatado que as CDs possuem a capacidade de absorver os corantes e assim serem utilizadas no sentido de reduzir a quantidade de corante em águas residuais. Não obstante, melhoram a uniformidade do tingimento e evitam a perda de corante durante a lavagem do artigo têxtil (Andreaus, et al., 2010).

Quando fixadas a substratos têxteis são utilizadas para acabamento, modificando assim as propriedades do substrato, o que resulta no enobrecimento do material têxtil. Neste sentido as CDs são aplicadas nos têxteis para a funcionalização dos mesmos com fragrâncias, agentes retardantes de chama, agentes antimicrobianos, repelentes de insetos e proteção contra a radiação UV (Andreaus, et al., 2010; Bhaskara-Amrit, et al., 2011).

Na Figura 3 é demonstrado o mecanismo de formação de complexos de inclusão por parte das CDs (mecanismo *host-guest*), para a libertação controlada de aromas e perfumes, e remoção de odores desagradáveis. Geralmente a relação *host-guest* é de 1:1, porém associações como 2:1, 1:2, 2:2 ou mais complexas já foram relatadas.

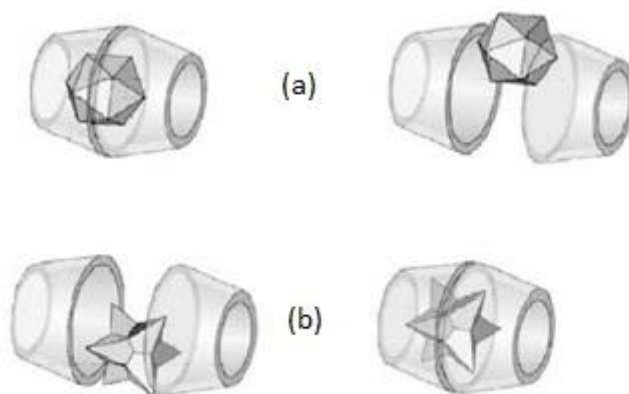


Figura 3 - Mecanismo de formação de complexos de inclusão por parte das CDs, para a libertação controlada de aromas e perfumes (a) e remoção de odores desagradáveis (b) adaptado de (Andreaus, et al., 2010).

No caso específico dos têxteis aromáticos têm sido conduzidos vários estudos sobre as propriedades de libertação da fragrância das β -CDs. A complexação das β -CDs com a molécula de aroma reduz a pressão de vapor e atrasa a decomposição da molécula devido à fotodegradação. A funcionalização do substrato têxtil com β -CDs confere a este a capacidade de reter a fragrância por mais tempo. Além disso, recorrendo a este tipo de sistemas, é possível a recarga do têxtil com o aroma após a perda do mesmo, ao contrário do que acontece com as microcápsulas. As CDs fixadas e aptas a formar complexos de inclusão com diferentes moléculas, possibilitam a inclusão de substâncias de odor desagradável que poderão ser removidos durante a lavagem (Andreaus, et al., 2010).

As CDs são normalmente fixadas aos substratos têxteis por processos de impregnação por foulardagem ou esgotamento. Adicionalmente, e para garantir a solidez à lavagem, utilizam-se agente *cross-linking*, como o ácido policarboxílico, nomeadamente o BTCA-ácido butano 1,2,3,4 tetracarboxílico. Recorre-se também a epóxidos, éteres cíclicos, como a epícloridrina e a corantes reativos. É importante que os agentes de fixação não interfiram no toque e na resistência mecânica e química dos têxteis. No processo de esgotamento, o substrato têxtil fica em contacto com o banho de CDs, durante um determinado período de tempo, e a uma determinada temperatura (tratando-se por isso de um processo descontinuo) até ocorrer o esgotamento das CDs nos têxteis. O banho utilizado neste processo já contém o agente de *cross-linking*, de forma a garantir a solidez à lavagem. Para o sucesso da fixação é importante que uma grande parte das CDs fixadas mantenha a capacidade de formar complexos de inclusão, pois esta é a propriedade mais desejada deste sistema (Bhaskara-Amrit, et al., 2011; Chao-Xia e Shui-Lin, 2004). Outra vantagem apresentada por esta tecnologia prende-se pela solidez à lavagem das mesmas, uma vez que estas se ligam ao substrato têxtil por ligações covalentes.

A exploração industrial de CDs para aplicações têxteis está ainda numa fase de desenvolvimento. Contudo meias com CDs contra odores e roupa íntima contendo o complexo CD-esqualeno para pele seca já estão a venda no Japão. *Wacker Chemie*, AG, um dos maiores produtores de CDs atualmente disponibiliza estas para aplicação em têxteis lar (almofadas) e artigos desportivos para retenção de odores, libertação de fragrâncias e efeitos de bem-estar (Andreaus, et al., 2010).

Não existe muita informação na literatura de caracterização/quantificação das CDs fixas a uma superfície, como o têxtil. Quando fixadas a um substrato como o têxtil, a ligação das CDs pode ser quantificada recorrendo-se à utilização de vários corantes como o vermelho de fenol, o alaranjado de metil e a fenolftaleína, em adição à utilização de vapor de iodo para as medições espectrofotométricas. A fenolftaleína, tal como já foi referido, possui a particularidade de complexar com as CDs, provocando uma mudança da cor, devida à formação do complexação de inclusão. Nesse sentido foi desenvolvido um método expedito de quantificação de CDs imobilizadas num substrato sólido, designadamente substratos têxteis. Com este método poder-se-á avaliar também a durabilidade à lavagem da sua imobilização nos substratos (Neto, 2012; Cabrales, et al., 2012).

2.3 Avaliação da capacidade de remoção ou libertação de odores/ fragrâncias em têxteis

Após a aplicação dos sistemas de remoção ou libertação de odores/fragrâncias no têxtil, torna-se necessário efetuar a avaliação da performance do têxtil desenvolvido, nomeadamente a nível da funcionalidade em causa, e da qualidade têxtil (solidez à lavagem, toque). Assim, com o intuito de avaliar a libertação de fragrâncias ao longo do tempo pode recorrer-se à técnica de cromatografia gasosa. A cromatografia gasosa surge como uma técnica possível de aplicar, tanto na caracterização da funcionalidade com recurso a microcápsulas ou a CDs. Esta técnica permite estudar os mecanismos de libertação de aromas, assim como quantificar os mesmos (Ciobanu, et al., 2012; Dron, et al., 2008; Decock, et al., 2008; Rodrigues, et al., 2008; Teixeira, 2010).

O principal mecanismo de separação da cromatografia gasosa (*GC-Gas Chromatography*) baseia-se na partição dos componentes de uma amostra entre a fase móvel gasosa e a fase estacionária líquida ou sólida. Esta técnica tem larga aplicação na separação de compostos voláteis, possui alto poder de resolução e é bastante sensível (Tessaro, 2008)

Por vezes recorre-se também a esta tecnologia acoplada com *headspace* estático. Uma amostra *headspace* é uma amostra gasosa que esteve em contacto prévio com um líquido ou sólido do qual foram libertados para o gás “envolvente” componentes voláteis. A amostra gasosa retirada é posteriormente analisada por cromatografia gasosa. A técnica referida é portanto uma técnica de extração gasosa que pode ser comparada a uma extração do solvente num só passo, *headspace* estático, ou em extração contínua, *headspace* dinâmico (Ciobanu, et al., 2012). Pode recorrer-se a esta técnica para verificar o efeito dos ciclos de lavagem e abrasão no têxtil com microcápsulas (Teixeira, 2010; Rodrigues, et al., 2008).

A técnica de cromatografia gasosa acoplada com *headspace* estático tem sido largamente utilizada para estudar os mecanismos de libertação de aromas e compostos orgânicos voláteis, com a vantagem de os poder quantificar (Neto, 2012). As técnicas de quantificação mais utilizadas são a espectroscopia de massa (*Mass Spectrometric-MS*) e a deteção por ionização de chama (*Flame Ionization Detection-FID*).

Ainda com o intuito de avaliar a *performance* do têxtil desenvolvido, e uma vez que se trata da libertação de odores, outro método passível de se usar é a avaliação sensorial com recurso a um painel de avaliadores. Este tipo de avaliação é tipicamente usado na indústria alimentar, automóvel, cosmética, química e têxtil. No caso específico da indústria têxtil, a avaliação sensorial tem mais enfoque na avaliação do toque e cor de artigos têxteis. A avaliação sensorial tem sido incluída como garantia de qualidade uma vez que possui importantes vantagens, como ser capaz de mensurar quantos indivíduos gostam ou desgostam de um determinado produto, identificar a presença ou ausência de diferenças sensoriais perceptíveis, definir características sensoriais importantes de um produto e ser capaz de detetar particularidades que não podem ser detetadas por procedimentos analíticos (Isaac, et al., 2012).

No caso da avaliação da capacidade de remoção ou libertação de odores/ fragrâncias de têxteis o enfoque será dado à avaliação olfativa. O olfato humano é uma característica única e o melhor quantificador do odor, pelo que a existência de um painel treinado de avaliadores é um dos melhores indicadores da qualidade de um têxtil com a funcionalidade em apreço. Um painel treinado de avaliadores tem como função avaliar a qualidade do têxtil em questão, recorrendo neste caso, ao olfato para avaliar a intensidade do aroma existente no substrato têxtil. Contudo esta avaliação será sempre subjetiva, pois o painel baseará a sua avaliação no seu próprio olfato/gosto (Gnioteck, 2003). O painel é constituído normalmente por 6 a 10 elementos, para garantir diferentes preferências pessoais. A análise sensorial é assim uma ferramenta imprescindível para aferir os gostos dos consumidores. Com a aplicação das técnicas de análise sensorial, é possível transformar dados subjetivos em resultados objetivos (Nogueira, 2011). O local onde ocorrem as avaliações deve ser de fácil acesso, com cabines individuais. Estas devem ser providas de ventilação, sem odores que possam interferir na avaliação do painel. É recomendável que o local de preparação das amostras e de ensaio sejam contíguos, no entanto o acesso ao local de ensaio não deve ser feito pelo local de preparação das amostras. A cor do local de ensaio e dos equipamentos deve ser neutra de modo a não influenciar a avaliação do produto (Noronha, 2003).

No mesmo contexto surge a tecnologia *e-nose*, *eletronic-nose*. Esta tenta emular o olfato dos mamíferos, usando para tal uma série de sensores que podem simular respostas olfativas para os aromas. As técnicas de amostragem usadas na preparação do odor para esta tecnologia são *headspace*, métodos de difusão, borbulhadores e pré-concentradores. Um problema associado a esta tecnologia surge quando um odor é composto por várias moléculas, podendo ser os resultados incorretos ou imprecisos, dependendo da função primária do *e-nose* (Arshak, et al., 2004).

3 Materiais e Métodos

O trabalho experimental efetuado consistiu na incorporação de fragrâncias/óleos essenciais num substrato têxtil, previamente funcionalizado com β -ciclodextrinas, tendo como objetivo proporcionar a libertação prolongada de aromas/fragrâncias. Adicionalmente, pretendeu-se desenvolver substratos têxteis com capacidade de remoção de odores, tirando partido da capacidade de formação de complexos de inclusão com estes compostos, por parte das ciclodextrinas. Posteriormente, os substratos têxteis produzidos foram testados no que se refere às propriedades referidas, com recurso a metodologia baseada em cromatografia gasosa e avaliação sensorial.

3.1 Materiais

3.1.1 Substrato Têxtil e Reagentes

O substrato têxtil utilizado neste estudo foi malha 100% algodão biológico, CO, (mercerizado, com meio branqueamento) funcionalizado previamente com β -CDs. A funcionalização foi efetuada por um processo convencional de esgotamento com recurso a um agente de dissolução das β -CDs e de um agente de *cross-linking* que permitisse a ligação CDs/substrato têxtil. Foram fornecidas duas amostras de malha de algodão funcionalizadas, resultantes de duas condições de funcionalização distintas. Assim, a amostra A foi funcionalizada com uma maior concentração de agente de dissolução das β -CDs e uma menor quantidade de agente *cross-linking*. No caso da amostra B, o processo de funcionalização ocorreu na presença de uma menor concentração de agente de dissolução das β -CDs e uma maior quantidade de agente *cross-linking*.

Para a quantificação das β -CDs incorporadas no substrato têxtil (e em solução), utilizou-se uma solução de fenolftaleína - solução alcoólica de fenolftaleína 3 mM. Foi também usada uma solução tampão de carbonato (pH=11), para assegurar a obtenção de um meio tamponado que permitisse a correta deteção da formação do complexo de inclusão β -CD/fenolftaleína. As β -CDs usadas na preparação das soluções, pertencentes à gama *KLEPTOSE*[®], foram adquiridas à *Roquette Pharma* com pureza de 99% e massa molecular de 1135 g·mol⁻¹. O óleo de limão e a cânfora foram adquiridos à *Socidestilda* -Sociedade Portuguesa de Destilação de Óleos Essenciais Lda. A carga/recarga dos substratos têxteis foi efetuada com uma solução 50% (v/v) de óleo de limão em etanol a 70%. Para avaliar a solidez à lavagem das amostras funcionalizadas foi utilizado um detergente padrão (à base de fosfatos, sem branqueador ótico) da *SDC*. Na avaliação do risco clínico dos têxteis produzidos foi utilizada uma solução de sulfato de laurilo e sódio a 2% (m/v), como controlo positivo, dado o seu reconhecido potencial irritante cutâneo.

3.2 Métodos

3.2.1 Determinação da constante de formação do complexo

Para a determinação da constante de formação do complexo de inclusão entre as β -CDs e os aromas selecionados (cânfora e óleo de limão) recorreu-se ao método de *Benesi-Hildebrand*. Para a cânfora, e após

escolha do solvente mais adequado foi elaborada a respetiva reta de calibração recorrendo para tal a um espectrofotómetro UV-VIS da *PerkinElmer*, Lambda 35 UV-VIS *spectrometer*. Com o avançar do estudo com a cânfora foi possível concluir que não conseguiriam ser respeitadas algumas das condicionantes impostas por este método, nomeadamente no que toca ao rácio entre a concentração inicial de β -CDs e a concentração inicial de aroma. Assim, avançou-se para o estudo da complexação entre o óleo de limão e as β -CDs, sendo que neste caso a dificuldade se prendeu com a escolha do solvente a utilizar. Deste modo, não foi possível determinar a constante de formação do complexo de inclusão para nenhum dos aromas selecionados – cânfora e óleo de limão. No Anexo A encontra-se a descrição dos detalhes relativos a este estudo.

3.2.2 Quantificação das β -CDs

Para efetuar a quantificação das β -CDs, presentes em solução e incorporadas no substrato têxtil recorreu-se ao método espectrofotométrico com fenolftaleína. Este método tem como base o decréscimo da absorvância de uma solução de fenolftaleína em virtude da formação de um complexo de inclusão com as ciclodextrinas. As análises de UV-VIS foram realizadas num espectrofotómetro da *PerkinElmer*, Lambda 35 UV-VIS *spectrometer*, tendo-se utilizado para o efeito cuvetes de quartzo durante as medições.

3.2.2.1 Em solução

Para a determinação da quantidade de β -CDs numa solução recorreu-se ao método acima referido. A fenolftaleína possui a habilidade de complexar com as β -CDs levando à formação de complexos de inclusão 1:1. Aquando da complexação observa-se mudança de cor da solução, que se garante não ser devida à alteração do pH por preparação da solução de fenolftaleína em meio tamponado. Assim, para determinar a quantidade de β -CDs presentes em solução foram preparadas amostras contendo quantidades de β -CDs crescentes e adicionado um volume constante da solução de fenolftaleína.

Após a leitura da absorvância destas soluções e da solução controlo, na ausência de β -CDs, efetuou-se o ajuste linear dos dados à equação (1), tendo-se efetuado a representação gráfica de $1/[ABS_0 - ABS]$ vs $1/[\beta - CD]$.

$$\frac{1}{[(ABS_0 - ABS)]} = a \times \frac{1}{[\beta - CD]} + b \quad (1)$$

Na equação (1) ABS_0 é a absorvância do controlo (solução na ausência de β -CD), ABS a absorvância da solução contendo β -CDs, a e b o declive da reta de calibração e a ordenada na origem, respetivamente e $[\beta - CD]$ a quantidade de β -CDs na solução, em mg. Tendo em conta a relação obtida é possível determinar a quantidade de β -CDs presentes em solução. Salienta-se que as medições da absorvância foram feitas a 550 nm pois este é o comprimento de onda para o qual a absorvância para a solução tamponada de

Desenvolvimento de têxteis com capacidade de remoção ou libertação de odores/fragrâncias fenolftaleína é máxima. O ajuste linear realizado, referido na equação 1, é baseado em informação disponível na empresa.

Para cálculo dos limites de deteção e quantificação da reta de calibração posteriormente obtida utilizaram-se as equações presentes no Anexo B.

3.2.2.2 Em substrato têxtil

Quando fixadas a uma matriz sólida, como um substrato têxtil, torna-se importante quantificar as β -CDs disponíveis para complexar com os aromas/odores a incorporar no têxtil. Neste sentido, foi desenvolvido um método expedito para a quantificação das β -CDs fixadas no substrato têxtil – algodão, com base no método espectrofotométrico com fenolftaleína para doseamento de β -CDs em solução.

Foram pesadas amostras de substrato têxtil funcionalizado com β -CDs e controlo (sem β -CDs) com aproximadamente 0,1 gramas, e imersas em solução de fenolftaleína. As amostras têxteis em contacto com a fenolftaleína foram agitadas no *vórtex* por 10 segundos e deixadas em contacto durante 10 minutos, período após o qual foi medida a absorvância da solução de fenolftaleína a 550 nm. Para cada uma das amostras têxteis foi calculada a diferença da absorvância entre a amostra controlo e a funcionalizada. Posto isto, e recorrendo à equação do ajuste linear obtida para o doseamento das β -CDs em solução, foi possível determinar a quantidade de β -CDs presentes no substrato têxtil, disponíveis para complexação. Cada amostra foi analisada em triplicado.

3.2.2.1.1 Solidez à Lavagem

Tendo em conta o método desenvolvido para a quantificação das β -CDs presentes numa matriz sólida foi possível avaliar a solidez à lavagem dos substratos têxteis funcionalizados com β -CDs (Amostra A e B). Os ciclos de lavagem foram realizados numa máquina de lavar doméstica (marca Indesit, modelo IWDC 6105) a 40 °C com detergente padrão. Realizaram-se 30 ciclos de lavagem, tendo-se aferido a quantidade de ciclodextrinas presentes no substrato têxtil nos 5 primeiros ciclos e de 5 em 5 até perfazer a totalidade dos mesmos.

3.2.3 Libertação de aroma

3.2.3.1 Carga e Recarga de Fragrância

Após a funcionalização do têxtil com β -CDs, recorreu-se a dois métodos distintos para a incorporação do aroma - óleo de limão no têxtil: impregnação e pulverização. Salienta-se que para alvo de comparação foram preparadas amostras controlo, malha 100% algodão, e amostras funcionalizadas com β -CDs. No caso da recarga, os substratos têxteis, funcionalizado e controlo, após carga da fragrância pelos processos descritos de seguida, foram submetidos a 1 ciclo de lavagem na máquina de lavar doméstica (a 40 °C com detergente padrão) tendo sido novamente sujeitos à incorporação da fragância.

Numa fase posterior do estudo da libertação de aromas foi preparada uma amostra controlo adicional. Esta corresponde à malha de 100% algodão sujeita ao processo de esgotamento usado na funcionalização com CDs do algodão, mas na ausência das β -CDs (amostra em contacto com agente de dissolução e agente de *cross-linking*). Esta amostra, controlo processado, foi preparada com o intuito de compreender se o processo de esgotamento afetaria a capacidade de retenção/libertação do aroma por parte da estrutura têxtil do algodão. Assim, também esta amostra sofreu a carga com fragrância tal como descrito de seguida.

3.2.3.1.1 Impregnação

Neste método de carga/recarga da fragrância, o substrato foi imerso na solução de óleo de limão, tendo-se mantido um contacto entre substrato e a solução por 10 minutos. Seguidamente, as amostras têxteis foram passadas num *foulard* (pressão de 3 bar, velocidade de passagem $2 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, duas passagens). O equipamento usado foi o modelo HVF 500 MM27291 da marca *Mathis* existente no CITEVE.

3.2.3.1.2 Pulverização

No caso da pulverização, foi usada a mesma solução e aplicada no substrato por pulverização a cerca de 10 cm de distância. Foram aplicadas 5 pulverizações em cada amostra.

3.2.3.2 Fração de aroma incorporado

Para determinar a fração de aroma incorporado no têxtil, recorreu-se à equação 2. Para tal, pesou-se a amostra de malha, controlo ou funcionalizado com β -CDs, antes e após a incorporação do aroma, quer por impregnação, quer por pulverização. É de salientar que pelo facto da solução de aroma usada na carga/recarga das amostras têxteis ter uma concentração de 50% em óleo de limão, este valor foi dividido por dois.

$$\text{Fração de aroma incorporado} = \left(\frac{\frac{\text{Massa têxtil com aroma} - \text{Massa têxtil seco}}{\text{Massa têxtil seco}}}{2} \right) \quad (2)$$

3.2.3.3 Painel de avaliadores

Uma vez que o objetivo deste trabalho se prendeu com a utilização de aromas em têxteis, foi constituído um painel de avaliadores com 6 voluntários do sexo feminino e masculino, saudáveis, com idades compreendidas entre os 22 e os 24 anos para a análise olfativa dos têxteis preparados. Neste sentido foram preparadas amostras tal como referido na secção Carga e Recarga da Fragrância. A fração de aroma incorporado foi determinada para cada uma das amostras. Tanto a amostra A como a amostra B foram alvo de avaliação por parte do painel de avaliadores.

A avaliação das amostras iniciou-se logo após a aplicação do aroma e terminou quando apenas uma das amostras em análise possuía aroma. Inicialmente as avaliações foram feitas de hora em hora (até 3 horas), depois de duas em duas horas (até 55 horas) e por fim bi-diárias, a partir do quarto dia de teste (71 horas).

A escala de avaliação definida encontra-se na Tabela 3. É de salientar que cada membro do painel cheirava a amostra têxtil em si e não o ar envolvente à mesma.

Numa fase posterior, tal como já foi referido, o painel avaliou também o aroma retido no substrato de algodão controlo sujeito ao processo de esgotamento, controlo processado.

Tabela 3 - Escala avaliativa da intensidade de aroma/odor presente nas amostras

Níveis	Percepção sensorial da intensidade do aroma
1	Inexistência de cheiro
2	Cheiro pouco intenso
3	Cheiro intenso
4	Cheiro muito intenso

3.2.3.4 Cromatografia gasosa com *headspace*

No sentido de estudar a libertação de aroma do substrato têxtil ao longo do tempo recorreu-se à cromatografia gasosa com *headspace* (GC-MS-*headspace*). Para tal, foram preparadas 4 amostras têxteis, duas controlo e duas funcionalizadas com β -CDs (Amostra B), tal como descrito na secção Carga e Recarga da Fragrância. Foi calculada para cada uma das amostras a fração de aroma incorporado.

Assim foram colocadas amostras de substrato controlo (uma impregnada e outra pulverizada com aroma) e de substrato funcionalizado com β -CDs (uma impregnada e outra pulverizada com aroma) em diferentes *vials* e seladas com tampas de alumínio e septo de *PTFE/butyl*, tal como demonstra a Figura 4.



Figura 4 - Amostras utilizadas para o estudo da libertação de aroma por cromatografia gasosa com *headspace*.

Os 4 *vials* foram deixados à temperatura ambiente durante aproximadamente uma hora, sendo depois retirado 1 mL de amostra gasosa e injetado no cromatógrafo gasoso. Para tal recorreu-se a uma seringa *Headspace HD-Type Syringe* da *PAL System*. A análise foi conduzida num cromatógrafo gasoso *Varian CP-3800* equipado com um injetor *split/splitless*, uma coluna apolar *WCOT fused silica BR-5MS* e um espectrómetro de massa (MS) *ion trap Varian Saturn 2200*. O gás de arraste foi Hélio, He, com um caudal constante de 1,2 mL·min⁻¹. O programa de temperaturas do forno foi o seguinte: isotérmico (40 °C) durante

1 minuto, seguindo-se um aumento de 40 °C para 160 °C a 15 °C·min⁻¹ e mantendo isotérmico (160 °C) durante um total de 10 minutos. O injetor foi mantido a 260 °C. A razão de *split* usada foi de 1:30.

Para avaliar a libertação de aroma ao longo do tempo dos têxteis produzidos, as medições efetuadas foram realizadas usando como escala temporal o tempo de exposição ao ar dos mesmos. Deste modo, pretendeu-se simular as condições de libertação de aroma durante a sua normal utilização. As amostras têxteis eram retiradas do vial e expostas ao ar durante um determinado tempo, designado por tempo de exposição ao ar.

Pretendeu-se também avaliar a capacidade de recarga com aroma por parte dos substratos funcionalizados, aferindo assim a regeneração da capacidade de inclusão do aroma, por parte das β -CDs. Nesse sentido foram preparadas mais 4 amostras (duas controlo e duas funcionalizadas) tal como referido anteriormente. Posto isto, estas mesmas amostras foram submetidos a 1 ciclo de lavagem e nova incorporação com aroma.

As amostras que sofreram carga correspondem a amostras que comportaram incorporação de aroma uma única vez e cujo perfil de libertação será avaliado e comparado com o perfil de libertação da amostra que sofreu recarga.

As 8 amostras obtidas foram analisadas por cromatografia gasosa com *headspace* para os mesmos tempos de exposição ao ar e os valores de área foram comparados de modo a aferir se após a recarga o perfil de libertação de aroma se mantém e a recarga se torna possível.

Numa fase posterior, foi também avaliada por cromatografia gasosa a amostra controlo processado.

3.2.3.5 Avaliação do potencial irritante cutâneo

No sentido de avaliar o potencial irritante cutâneo de malha de algodão biológico com acabamento funcional aromático recorreu-se a sondas de corneometria para avaliação das propriedades da pele *in vivo*, designadamente o eritema e a perda de água transepidérmica (TEWL).

O estudo foi conduzido em 3 voluntários do sexo feminino, saudáveis e com idades compreendidas entre os 20 e os 24 anos. Foi solicitado aos voluntários que não aplicassem qualquer cosmético na pele nas 12 horas anteriores às medições. A zona anatómica do teste foi a face anterior do antebraço, uma vez que é uma das zonas mais uniformes do corpo.

Assim, inicialmente demarcaram-se 5 zonas de teste (2/3 zonas de teste por cada antebraço - distal, mediana e proximal). Para cada uma das zonas de teste foram determinados os valores basais do eritema e de TEWL. Uma das zonas de teste serviu de controlo positivo para o eritema e a perda de água transepidérmica (Sulfato de laurilo e sódio, SLS, a 2% m/v). Posto isto, foram aplicadas as amostras de malha a testar (diâmetro de 3,5 cm) e o controlo positivo (50 μ L), sobre o qual se colocou uma amostra de malha controlo após fricção da solução na zona de teste. As amostras têxteis utilizadas foram algodão controlo (CO), algodão impregnado com etanol 70% (pois este é o solvente onde foi preparada a solução com o aroma), algodão funcionalizado com β -CDs (Amostra B), algodão funcionalizado com β -CDs e aroma

Desenvolvimento de têxteis com capacidade de remoção ou libertação de odores/fragrâncias e solução de SLS. Para a fixação das amostras à pele utilizou-se adesivo de papel *Micropore*, da 3M. As amostras foram removidas 4 horas após a aplicação, tendo-se procedido à determinação dos valores do eritema e de TEWL, em cada uma das zonas de teste. As medições do eritema e da TEWL foram efetuadas com as sondas *Mexameter*[®] MX 18 e *Tewameter*[®] TM 300, instaladas no equipamento *Multi Probe Adapter MPA*, do fabricante *Courage+Khazaka electronics GmbH*.

No caso do eritema foram avaliados dois componentes, a melanina e a hemoglobina (eritema) pois são os responsáveis pela coloração da pele. As medições são baseadas no princípio da absorção. Na sonda existe um recetor que mede a luz refletida pela pele pois conhecida a quantidade de luz emitida, é possível determinar a quantidade absorvida. Os resultados obtidos são demonstrados numa escala de 0 a 999. A área de medição foi de 5 mm. A pele funciona como um condutor de luz para a radiação infravermelha. Como a radiação ilumina a pele, os resultados da medição são influenciados. Assim as medições foram efetuadas na ausência de luz direta. Salienta-se ainda que os valores de melanina e eritema são únicos para cada pessoa e dependentes da raça.

Para avaliar o potencial irritante cutâneo outra das propriedades estudadas foi a TEWL. Uma pele normal e saudável apresenta taxas de perda de água tipicamente baixas. Os valores considerados válidos para a pele sem lesões em condições normais, 20 °C e 40-60% humidade do ar encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores da TEWL e do respetivo estado da pele

Valores de TEWL ($\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)	Estado da pele
0 - 10	Muito saudável
10 -15	Saudável
15-25	Normal
25-30	Danificada
Superior a 30	Crítico

A cabeça de medição da sonda, *Tewameter*[®] TM 300, encontrava-se protegida por um cilindro oco estreito de modo a minimizar as influências da turbulência do ar dentro da mesma (Courage + Khazaka electronic GmbH). Os dados foram adquiridos e armazenados no *software MPA* disponibilizado pelo fornecedor das sondas.

Na Figura 5 encontram-se algumas das fases deste teste tal como a medição dos parâmetros referidos, o eritema e a TEWL.

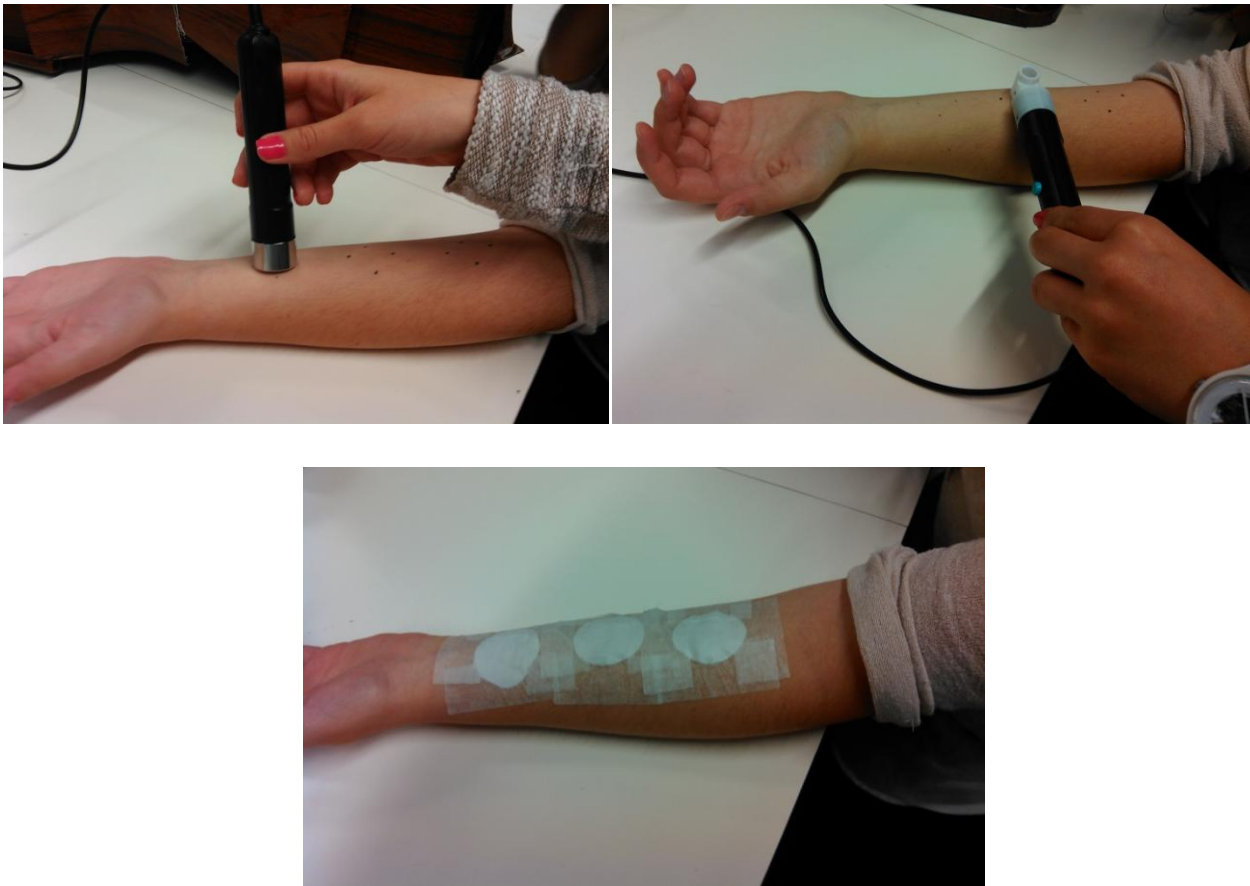


Figura 5 - Fotografias da marcação, medições com as sondas Mexameter® MX 18 (esquerda) e Tewameter® TM 300 (direita) e fixação das amostras com adesivo.

3.2.4 Remoção de odores

Pretendeu-se também avaliar a capacidade dos têxteis funcionalizados com β -CDs no que se refere à remoção de odores desagradáveis, como é o caso do odor do fumo do cigarro. Nesse sentido, foram sujeitas a um ambiente de fumo: 3 amostras de malha, uma controlo e duas funcionalizadas com β -CDs (Amostras A e B). Numa fase posterior foi também alvo de avaliação a amostra controlo processado. Para a realização destes ensaios foi utilizada uma instalação experimental (Figura 6) constituída por um *Kitasato*, uma seringa, material isolante e um cigarro. Nesta instalação as amostras foram sujeitas a um ambiente com fumo, proveniente de um cigarro, de forma a simular o quotidiano ao qual a malha poderia estar sujeita em caso de uso por parte do ser humano. As amostras permaneceram no ambiente gerado no interior do *Kitasato* por 30 segundos. O volume de fumo insuflado foi de aproximadamente 50 mL.



Figura 6 - Montagem experimental utilizada para avaliar a capacidade de remoção de odores.

Após o contato com o fumo de tabaco, as amostras foram sujeitas à exposição ao ar durante 150 minutos, sendo que ao fim deste período, foi repetido o contacto com o fumo de tabaco, num total de 4 ciclos.

3.2.4.1 Painel de avaliadores

As amostras provenientes do contacto com o fumo do cigarro, controlo, amostra A e amostra B foram avaliadas pelo painel de avaliadores, tal como a amostra controlo processado.

A avaliação das amostras iniciou-se logo após a exposição ao fumo do cigarro no interior do *Kitasato* e terminou após 150 minutos de exposição das mesmas ao ar, sendo avaliadas a cada 30 minutos.

A escala usada para a avaliação olfativa das amostras têxteis, pelo painel de avaliadores foi a mesma que foi utilizada para avaliar a intensidade do aroma (Tabela 3).

4 Resultados e Discussão

Como já referido, pretendeu-se funcionalizar um substrato têxtil – malha 100% algodão - de modo que este possuísse a capacidade de remover odores ou libertar fragrâncias de forma prolongada.

Nesta secção serão primeiramente apresentados os resultados referentes à quantificação das β -CDs. Posteriormente, será avaliada a libertação de aroma incorporado no substrato têxtil funcionalizado com β -CDs e no substrato têxtil controlo, ao longo do tempo. Será ainda avaliada a aptidão para a formação de complexos de inclusão com substâncias de odor desagradável por parte das β -CDs ancorados no substrato têxtil, bem como o potencial irritante cutâneo das amostras têxteis produzidas.

4.1 Quantificação das β -CDs

4.1.1 Em solução

Através do procedimento descrito na secção Materiais e Métodos encontrou-se uma relação entre a diminuição da absorvância registada e a quantidade de β -CDs presentes em solução. A equação do ajuste linear efetuado aos dados experimentais foi $y = 0,571x + 0,0485$ (Figura 7). Onde y corresponde ao inverso da diferença da absorvância da solução controlo (sem β -CDs) e da solução com uma quantidade conhecida de β -CDs, $[1/(ABS_0 - ABS)]$, respetivamente e x corresponde ao inverso da quantidade de β -CDs em mg^{-1} , $[1/\beta\text{-CDs}]$. O limite de deteção encontrado foi de $0,84\text{ mg}^{-1}$ e o limite de quantificação foi de $2,79\text{ mg}^{-1}$.

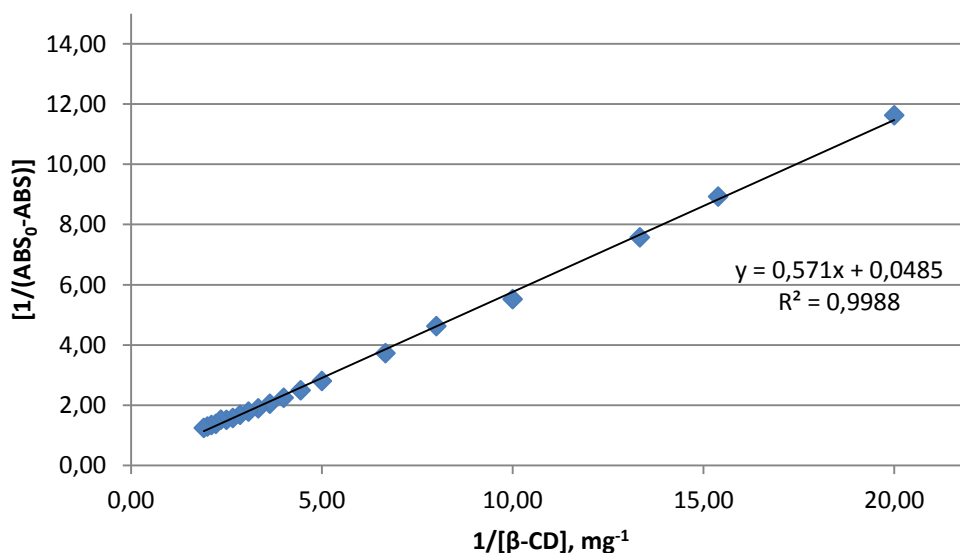


Figura 7 - Reta de calibração para a quantificação das β -CDs.

4.1.2 Em substrato têxtil

A relação determinada para o método espectrofotométrico com fenolftaleína em solução foi usada para aferir a quantidade de β -CDs ancoradas aos substratos têxteis, disponíveis para complexação com os odores/fragrâncias. Esta determinação foi efetuada às amostras A e B fornecidas (após lavagem posterior ao processo de funcionalização - lavagem do processo, lavagem sem detergente em máquina de lavar

Desenvolvimento de têxteis com capacidade de remoção ou libertação de odores/fragrâncias doméstica). No caso da amostra A, a quantidade de β -CDs determinada foi de $1,3 \pm 0,2 \text{ mg } \beta\text{-CDs} \cdot \text{g}^{-1} \text{CO}$. Para a amostra B o valor foi de $2,0 \pm 0,1 \text{ mg } \beta\text{-CDs} \cdot \text{g}^{-1} \text{CO}$. Deste modo foi possível verificar que o processo de funcionalização ao qual foi sujeito a amostra B garantiu uma maior quantidade de β -CDs incorporadas. Assim, a presença de uma menor concentração de agente de dissolução das β -CDs e uma maior quantidade de agente *cross-linking* garantiram uma melhor eficácia de incorporação. Tal resultado pode ser explicado pelo facto da utilização de uma maior quantidade deste agente levar à formação de mais pontos de ligação entre o algodão e as β -CDs.

4.1.2.1 Solidez à Lavagem

As amostras A e B foram sujeitas a repetidos ciclos de lavagens e a quantidade de β -CDs ancoradas em cada um dos substratos foi determinada. Nas Figuras 8 e 9 encontram-se os resultados para as duas amostras analisadas.

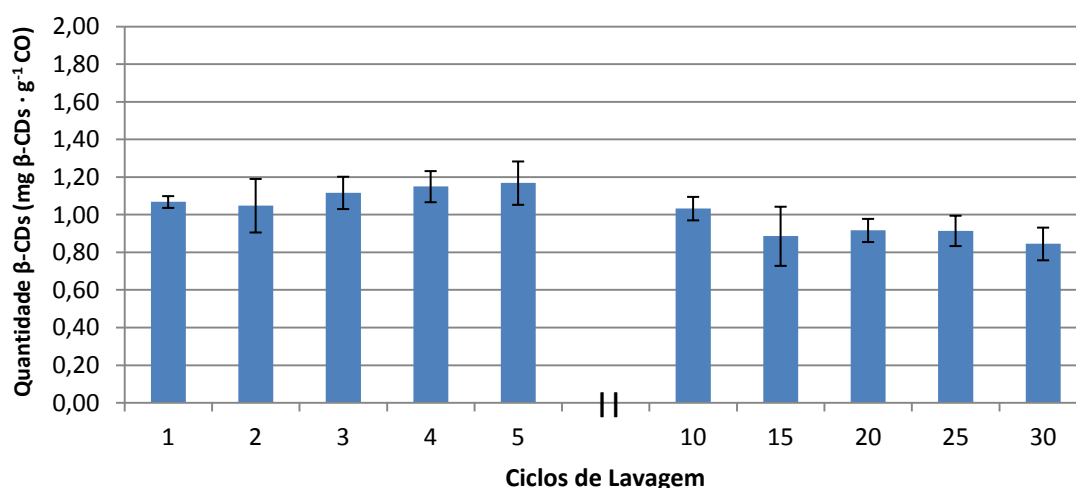


Figura 8 - Quantidade de β -CDs retidas na malha de algodão (Amostra A) após os respetivos ciclos de lavagem.

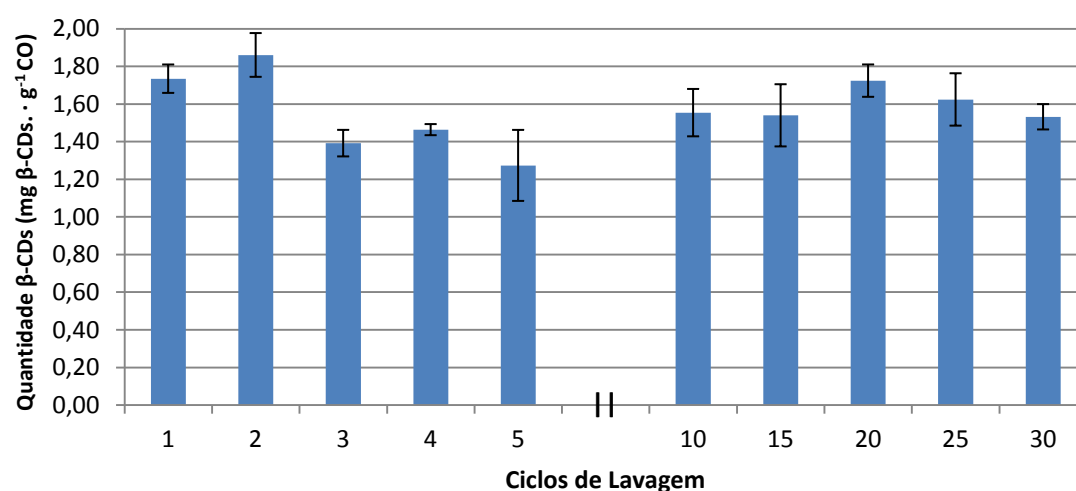


Figura 9 - Quantidade de β -CDs retidas na malha de algodão (Amostra B) após os respetivos ciclos de lavagem.

Para a amostra A, o substrato possuía após o primeiro ciclo de lavagem $1,07 \pm 0,03 \text{ mg } \beta\text{-CDs} \cdot \text{g}^{-1} \text{ CO}$ e no final dos 30 ciclos de lavagem possuía $0,85 \pm 0,09 \text{ mg } \beta\text{-CDs} \cdot \text{g}^{-1} \text{ CO}$. A diferença entre os dois valores representa uma redução de 20,88%. Salienta-se ainda que as primeiras lavagens foram aquelas onde foi mais visível a perda de $\beta\text{-CDs}$. Tal ocorre porque nesta fase ainda existiam algumas $\beta\text{-CDs}$ apenas adsorvidas à superfície do têxtil, contudo a maior parte delas foi removida com a lavagem do processo. Foi ainda possível aferir com base nas Figuras 8 e 9 que a quantidade de $\beta\text{-CDs}$ presentes no substrato têxtil não diminuiu de forma gradual, tendo surgido algumas oscilações entre medições. Com o decorrer das lavagens algumas $\beta\text{-CDs}$ menos acessíveis acabaram por ficar mais expostas por perdas de fibrilhas da malha de algodão, o que poderá explicar o aumento observado em alguns casos. Além disso, no teste realizado para a quantificação de $\beta\text{-CDs}$ no substrato têxtil apenas se analisam pequenas amostras do mesmo tornando-se justificável as pequenas oscilações existentes.

No caso da amostra B, o substrato possuía após o primeiro ciclo de lavagem $1,73 \pm 0,08 \text{ mg } \beta\text{-CDs} \cdot \text{g}^{-1} \text{ CO}$ e no final dos 30 ciclos de lavagem possuía $1,53 \pm 0,07 \text{ mg } \beta\text{-CDs} \cdot \text{g}^{-1} \text{ CO}$. A diferença entre os dois valores representa uma redução de 11,67%. Também nesta amostra foi visível que a quantidade de $\beta\text{-CDs}$ presentes no substrato têxtil não diminuiu de forma gradual, surgindo algumas oscilações entre medições. A mesma justificação pode ser usada para esta amostra funcionalizada.

Posto isto, foi possível aferir que ambas as condições de funcionalização foram eficazes. Contudo, a condição processual de esgotamento à qual foi sujeita a amostra B garante uma maior quantidade de $\beta\text{-CDs}$ presentes no têxtil ao longo dos 30 ciclos de lavagem, sendo tal comprovado pela percentagem de redução inferior obtida para esta amostra.

4.2 Libertação de aroma

4.2.1 Painel de avaliadores

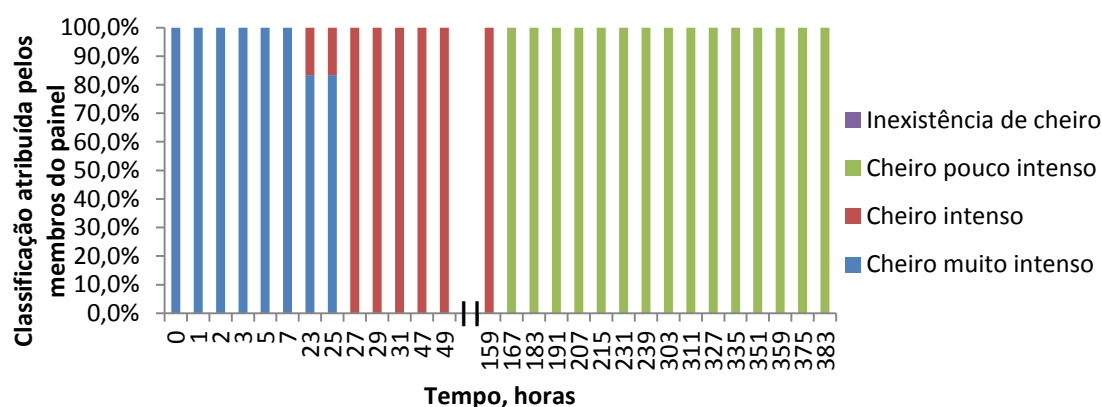
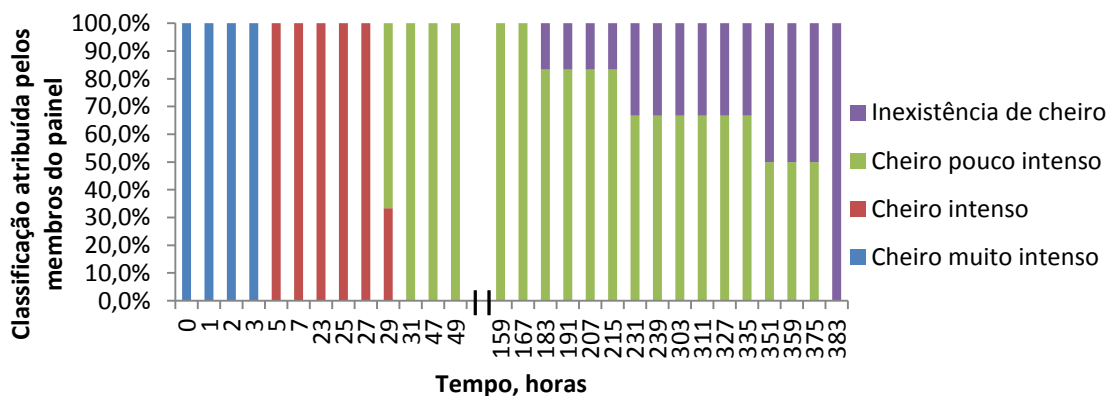
Com o intuito de avaliar as amostras com incorporação de aroma, estas foram sujeitas a um painel de avaliadores. Torna-se importante salientar que a avaliação por parte destes foi do aroma retido na amostra, uma vez que aquando da avaliação, os membros do painel cheiravam a amostra em si e não o ar envolvente à amostra, tal como foi avaliado pela técnica referida posteriormente, cromatografia gasosa com *headspace*. A avaliação por parte do painel foi realizada para as duas amostras funcionalizadas (Amostras A e B). Uma vez que os resultados obtidos para as amostras A e B foram semelhantes, a avaliação da amostra A encontra-se em anexo (Anexo C). A avaliação por parte do painel para a Amostra B decorreu por 16 dias (383 horas). Convém referir que o período compreendido entre as 49 horas e as 159 horas foi suprimido das representações gráficas das Figuras 10 a 13, uma vez que a perceção sensorial da intensidade da fragrância se manteve constante durante o período referido, para todas as amostras em análise, para a totalidade do painel de avaliação.

Na Tabela 5 são apresentados os valores da fração de aroma incorporado para as 4 amostras em estudo.

Tabela 5 - Fração de aroma incorporado para as amostras em estudo

Amostra	Fração de aroma incorporado
Controlo impregnada	0,40
Funcionalizada impregnada	0,38
Controlo pulverizada	0,10
Funcionalizada pulverizada	0,11

Nas Figuras 10 e 11 apresentam-se os resultados da avaliação sensorial para as amostras que sofreram impregnação.

**Figura 10** - Avaliação sensorial referente à amostra controlo impregnada.**Figura 11** - Avaliação sensorial referente à amostra funcionalizada impregnada.

Comparando as duas amostras que sofreram impregnação foi visível que logo nas primeiras horas de avaliação surge diferença na intensidade de aroma presente nas mesmas. No início do 3º dia, 47 horas, a totalidade dos voluntários apontou para uma maior intensidade da amostra controlo. A diferença manteve-se ao longo do teste até que para a amostra funcionalizada, no 16º dia (383 horas), deixa de ser perceptível a intensidade de aroma, ao passo que para a amostra controlo ainda se mantém, sendo que foi esta a amostra que reteve aroma durante toda a avaliação.

Numa fase inicial de interpretação dos resultados, tomou-se como hipótese o facto de no substrato funcionalizado, uma parte do aroma ter ficado adsorvida no substrato e outra parte ter ficado retida no

interior da cavidade das β -CDs presentes no mesmo. Assim quando o voluntário cheirou a amostra apenas teve percepção do aroma adsorvido/retido no substrato. A maior intensidade de aroma sentida na amostra controlo, ter-se-á devido ao facto de todo o aroma ter ficado adsorvido, ao contrário da amostra funcionalizada em que o aroma terá sido “dividido” pela adsorção no substrato e a cavidade das β -CDs. O aroma retido no interior da cavidade das β -CDs encontra-se “protegido” pela mesma e o olfato humano não teve capacidade de o detetar.

Nas Figuras 12 e 13 apresentam-se os resultados da avaliação sensorial para as amostras que sofreram pulverização.

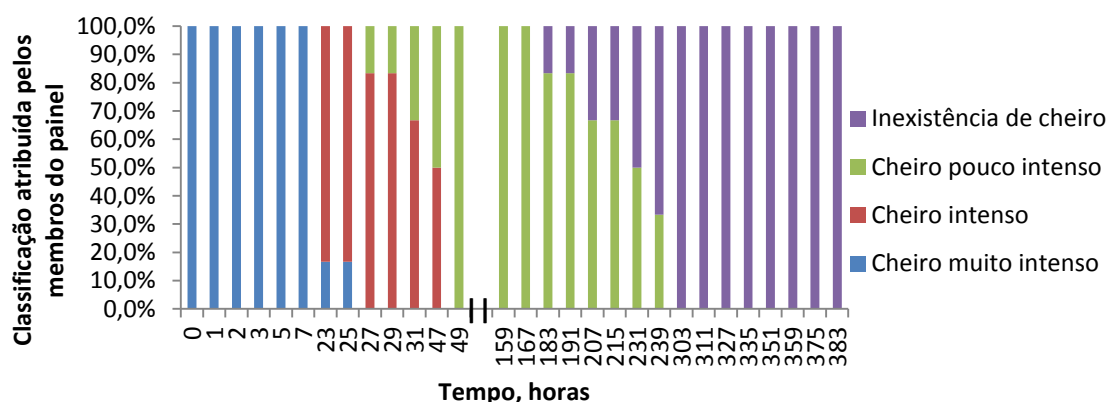


Figura 12 - Avaliação sensorial referente à amostra controlo pulverizada.

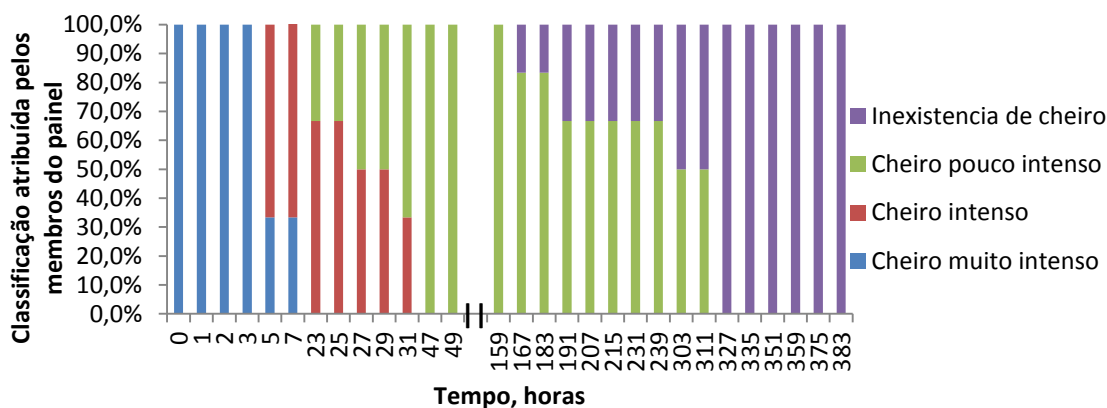


Figura 13 - Avaliação sensorial referente à amostra funcionalizada pulverizada.

No caso das amostras pulverizadas, ambas possuem avaliação semelhante por parte dos membros do painel. Apenas diferem no dia em que perdem a totalidade do aroma retido, perceptível ao olfato humano. No caso da amostra controlo foi no 13º dia (303 horas) e para a amostra funcionalizada no 14º dia (327 horas), isto para a totalidade dos membros do painel.

Neste processo de incorporação de aroma, a entrada do mesmo no substrato não foi forçada como na impregnação. Assim, ter-se-á tornado difícil o aprisionamento de aroma por parte das β -CDs, uma vez que a distribuição de aroma pelo substrato não foi uniforme e terá prevalecido o fenómeno de adsorção, mesmo

Desenvolvimento de têxteis com capacidade de remoção ou libertação de odores/fragrâncias para a amostra funcionalizada. A classificação atribuída pelo painel de avaliação vai de encontro a esta hipótese pois as amostras apresentaram comportamento semelhante ao longo do tempo.

Numa fase posterior do estudo, questionou-se a possibilidade do processo de esgotamento das CDs alterar a capacidade de adsorção/retenção do aroma na malha de algodão. Assim, foi produzido uma nova amostra controlo – controlo processado - sujeita ao contacto com o agente de dissolução e agente de *cross-linking*, nas mesmas condições processuais usadas no processo de funcionalização com β -CDs. Com este estudo pretendia-se perceber se a diferença de intensidade sentida entre as amostras impregnadas com aroma, com e sem CDs, era devida à presença de β -CDs no substrato têxtil funcionalizado ou a alterações na capacidade de adsorção de aroma introduzidas pelo processo de esgotamento pelo qual passou a amostra funcionalizada. Assim foi realizada uma nova avaliação sensorial. Neste caso, 6 amostras foram alvo da avaliação pelo painel, 3 para cada método de incorporação de aroma. Além da malha controlo e da malha funcionalizada (Amostra B) foi alvo de avaliação a amostra controlo processado.

Na Tabela 6 são apresentados os valores da fração de aroma incorporado para as 6 amostras. No anexo D, encontram-se as representações gráficas referentes às amostras que sofreram pulverização, uma vez que a diferença denotada entre as amostras foi semelhante nos dois processos de incorporação de aroma. Nas Figuras 14, 15 e 16 são apresentados os resultados obtidos para as amostras impregnadas. Esta avaliação teve duração de 5 dias (103 horas).

Tabela 6 - Fração de aroma incorporado para as amostras em estudo

Amostra	Fração de aroma incorporado
Controlo impregnada	0,36
Controlo processado impregnada	0,37
Funcionalizada impregnada	0,33
Controlo pulverizada	0,18
Controlo processado pulverizada	0,20
Funcionalizada pulverizada	0,18

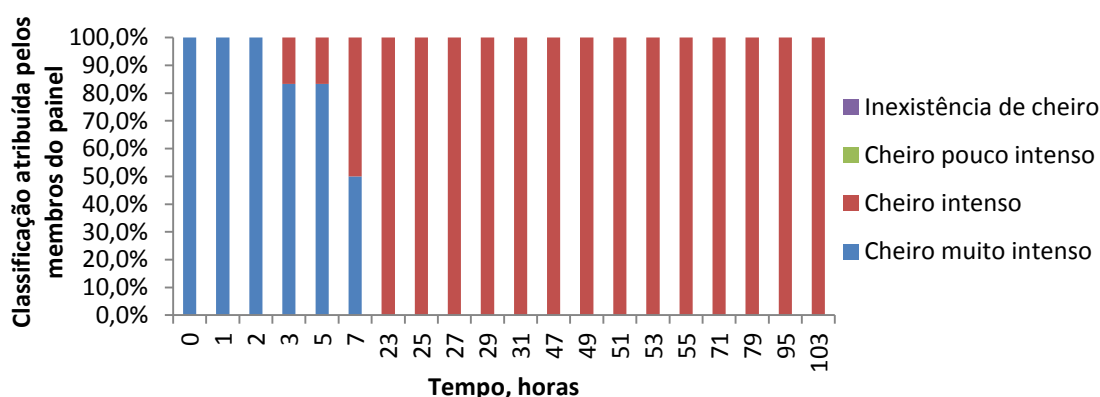


Figura 14 - Avaliação sensorial referente à amostra controlo impregnada.

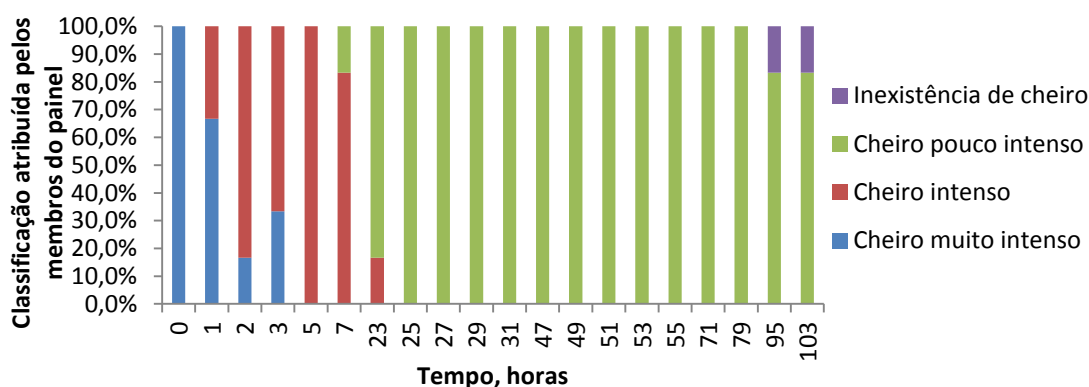


Figura 15 - Avaliação sensorial referente à amostra controlo processado impregnada.

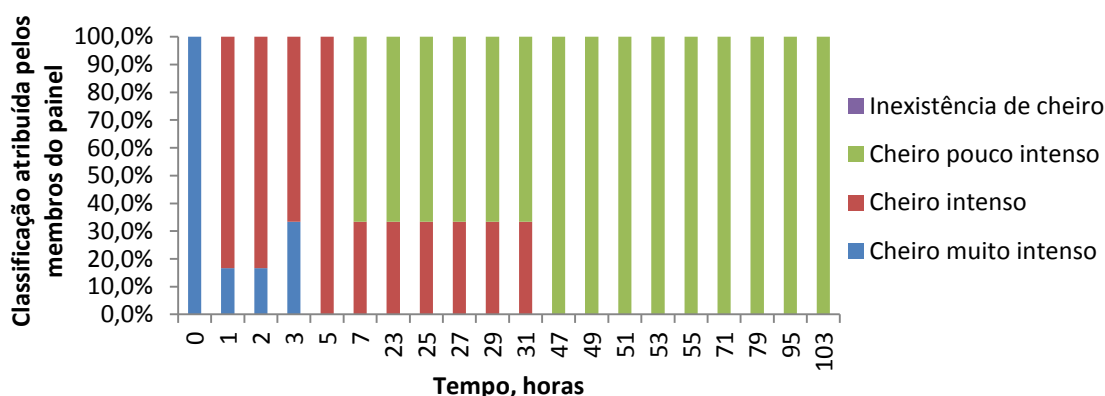


Figura 16 - Avaliação sensorial referente à amostra funcionalizada impregnada.

Comparando as três amostras que sofreram impregnação foi visível que logo nas primeiras horas foi denotada diferença na intensidade de aroma presente nas amostras. Foi possível auferir desta avaliação que as amostras controlo processado e funcionalizada mantiveram classificações semelhantes entre si e inferiores ao controlo. No início do 3º dia (47 horas), a totalidade dos voluntários aponta para uma maior intensidade da amostra controlo que se manteve até o término da avaliação sensorial. Assim consegue-se aferir que o processo de esgotamento afetou a capacidade de adsorção de aroma na malha de algodão. As diferenças de intensidade visíveis anteriormente deviam-se principalmente à alteração da capacidade de adsorção do substrato aquando da funcionalização e não à retenção do aroma na cavidade das β -CDs. Não obstante, torna-se importante referir que a quantidade de β -CDs presentes na amostra B foi bastante baixa, aproximadamente $1,53 \text{ mg } \beta\text{-CDs} \cdot \text{g}^{-1} \text{CO}$, correspondendo a uma percentagem de cerca de 0,15% de CDs em termos de massa do substrato. Assim sendo, torna-se compreensível que as diferenças que pudessem ser denotadas pela presença destas no substrato não sejam detetadas aquando da avaliação sensorial. Não obstante, esta avaliação deveria ser prolongada de modo a aferir se a presença de β -CDs alteraria a durabilidade da perceção de intensidade do aroma da amostra funcionalizada quando comparado com o controlo processado.

4.2.2 Cromatografia gasosa com *headspace*

Com o intuito de estudar a libertação de aroma do substrato têxtil ao longo do tempo recorreu-se à cromatografia gasosa com *headspace* (GC-MS-*headspace*). Para tal foi estudado o perfil de libertação de aroma ao longo do tempo para a amostra B e substrato controlo. Numa fase inicial, foi importante identificar os picos integrantes do cromatograma obtido para cada amostra têxtil. Na Figura 17 é apresentado o cromatograma típico para as diferentes amostras em estudo.

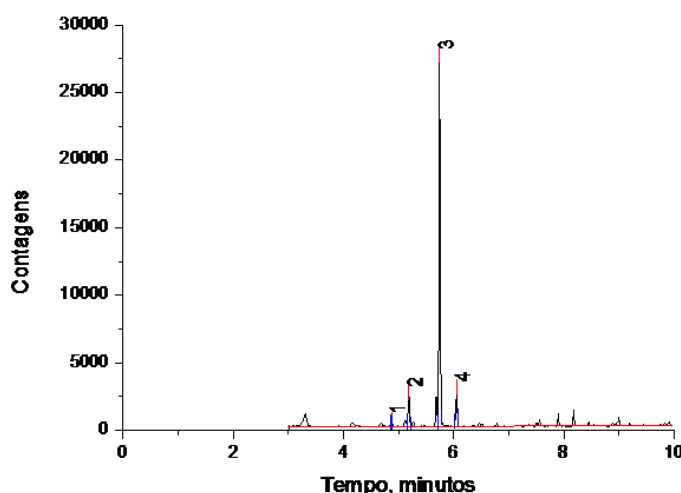


Figura 17 - Cromatograma padrão obtido para as amostras têxteis analisadas.

Foi possível aferir pela observação da mesma que são identificáveis 4 picos. Com base nos valores obtidos para o tempo de retenção de cada um deles, devido às diferentes polaridades, e conhecendo os componentes do óleo de limão (Bhandari, et al., 1998) foi possível identificar o composto volátil associado a cada um dos picos, confirmando a identidade de cada um deles na biblioteca de massas do equipamento. Na Tabela 7 apresentam-se os resultados obtidos.

Tabela 7 - Identificação dos compostos voláteis libertados pelas amostras têxteis analisadas

Identificação do Pico	Tempo de retenção, minutos	Composto volátil
1	4,70	α – Pineno
2	5,20	β – Pineno
3	5,70	Limoneno
4	6,05	γ - Terpineno

Finda esta fase inicial da identificação dos compostos voláteis, passou-se para a avaliação do aroma libertado pelas amostras têxteis ao longo do tempo. Neste sentido foi selecionado o pico 3, referente ao limoneno, para esta avaliação. Assim foi monitorizada a área correspondente a este pico para vários períodos de exposição ao ar das amostras têxteis (40, 60, 78 e 465 horas). Tal como já foi referido na secção Materiais e Métodos, através desta técnica foi caracterizada a capacidade de carga e recarga das

Desenvolvimento de têxteis com capacidade de remoção ou libertação de odores/fragrâncias amostras funcionalizadas com óleo de limão. Assim, na Tabela 8 são apresentados os valores da fração de aroma incorporado para as 8 amostras em estudo. Uma vez que a fração de aroma incorporado difere entre amostras, os valores da área do pico do limoneno foram corrigidos, ou seja, foi calculada a razão entre valor de área obtido para o limoneno para cada amostra pela fração de aroma incorporado na mesma.

Tabela 8 - Fração de aroma incorporado para as amostras em estudo

Amostra	Fração de aroma incorporado	
	Carga	Recarga
Controlo impregnada	0,31	0,32
Funcionalizada impregnada	0,31	0,34
Controlo pulverizada	0,26	0,38
Funcionalizada pulverizada	0,26	0,30

Nas Figuras 18 e 19 são apresentados os valores de área do pico de limoneno corrigido, para as amostras com carga e recarga de óleo de limão, pelo processo de impregnação, para diferentes períodos de exposição ao ar das amostras têxteis.

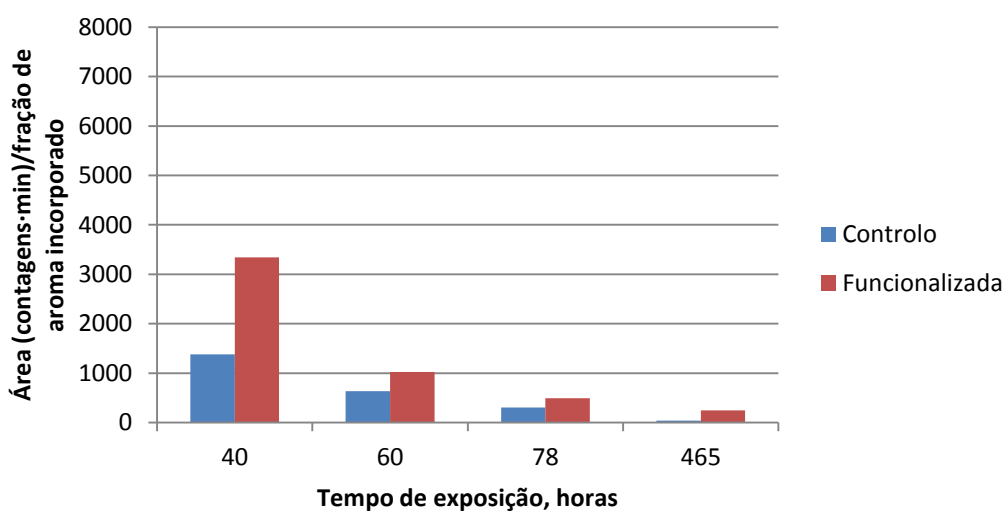


Figura 18 - Variação da área do pico do limoneno em função do tempo de exposição ao ar para as amostras sujeitas a carga por impregnação.

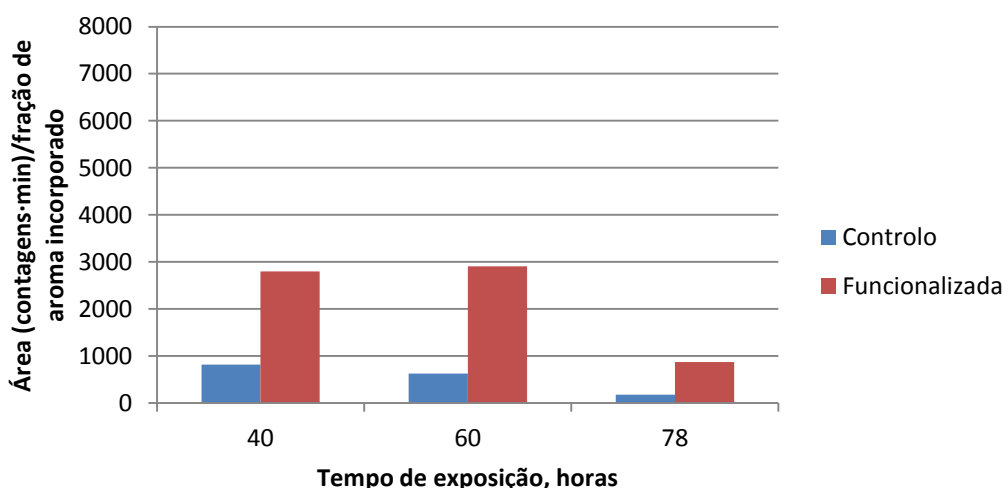


Figura 19 - Variação da área do pico do limoneno em função do tempo de exposição ao ar para as amostras sujeitas a recarga por impregnação.

No caso das amostras que sofreram impregnação, foi verificado que as amostras funcionalizadas foram aquelas que apresentaram maior área, ao longo do tempo de exposição, quer para as amostras só com carga quer para as amostras que sofreram recarga. Tal retrata uma maior libertação de aroma por parte das amostras funcionalizadas ao longo do tempo. Denotaram-se algumas diferenças na amostra funcionalizada impregnada que sofreu recarga pois o perfil manteve-se constante nas primeiras horas de registo (áreas dos picos similares para 40 e 60 horas de exposição). Nesta situação deve ser levado em conta que as amostras são deixadas 1 hora à temperatura ambiente, e esta temperatura difere de medição para medição podendo levar às oscilações referidas.

Nas Figuras 20 e 21 são apresentados os valores de área do pico de limoneno corrigido, para as amostras com carga e recarga de óleo de limão, pelo processo de pulverização, para diferentes períodos de exposição ao ar das amostras têxteis.

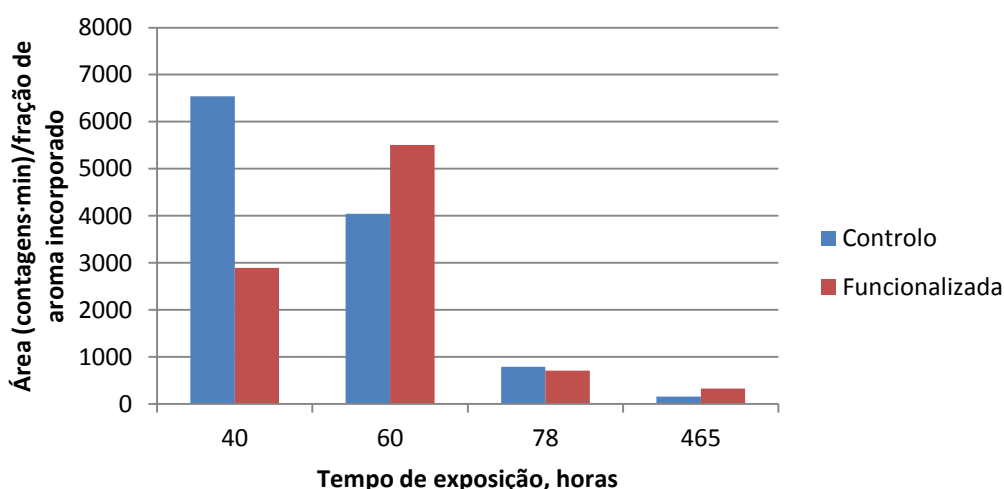


Figura 20 - Variação da área do pico do limoneno em função do tempo de exposição ao ar para as amostras sujeitas a carga por pulverização.

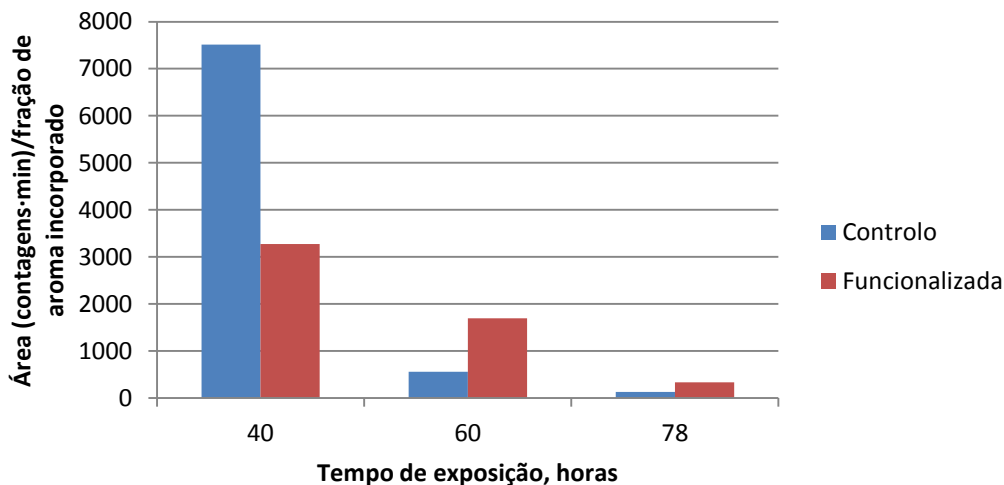


Figura 21 - Variação da área do pico do limoneno em função do tempo de exposição ao ar para as amostras sujeitas a recarga por pulverização.

No caso das amostras que sofreram pulverização, o comportamento apresentado não foi uniforme. Para as amostras controlo, carga e recarga, foi possível verificar que a área das mesmas foi superior à da amostra funcionalizada, após 40 horas de exposição ao ar. No decurso das medições, no caso das amostras que sofreram carga, o perfil apresentado demonstrou algumas oscilações. Diferentes temperaturas ambiente nas medições podem ajudar a perceber o comportamento das mesmas tal como o facto deste processo de incorporação de aroma não originar uma distribuição uniforme no substrato têxtil. No caso das amostras que sofreram recarga o comportamento apresentado foi semelhante ao reportado na impregnação, havendo assim uma maior libertação de aroma para amostras funcionalizadas, após 60 e 78 horas de exposição ao ar.

Comparando as amostras que sofreram carga e recarga, para ambos os processos de incorporação de aroma, foi possível aferir que o perfil de libertação foi semelhante, validando assim a possibilidade de recarga do têxtil funcionalizado com o aroma. Denotaram-se algumas diferenças nos valores obtidos para as áreas, mas o comportamento das amostras foi similar.

Outro fator que foi alvo de interesse concerne no valor de área apresentado para as amostras pulverizadas e impregnadas. O valor de área obtido para as amostras pulverizadas foi regra geral superior ao das amostras impregnadas. Este resultado poderá indicar que o processo de pulverização promove a adsorção numa zona mais superficial do substrato ao contrário da impregnação. Assim, aquando das medições, o aroma teve maior facilidade em ser libertado no caso da pulverização, daí os valores de área superiores para estas amostras.

De modo a entender os resultados obtidos será possível afirmar que nas amostras controlo o aroma ficou apenas adsorvido ao substrato têxtil, enquanto nas amostras funcionalizadas parte ficou adsorvido ao substrato, e outra parte ficou “capturado” na cavidade das β -CDs. Assim, a libertação de uma maior quantidade de aroma por parte das amostras funcionalizadas poderá demonstrar que estas capturaram

parte do aroma no interior da sua cavidade, que foi sendo libertado, ao passo que o controlo, que apenas possui aroma adsorvido, liberta quantidades inferiores em cada medição. O efeito foi mais notório nas amostras com carga/recarga por impregnação, porque o processo garantirá uma maior uniformidade/eficácia de complexação do aroma com as CDs.

Com o intuito de perceber a evolução do comportamento das amostras têxteis em termos de libertação do aroma, foram analisadas também amostras com um tempo de exposição bastante superior (465 horas), para a carga do aroma por impregnação e pulverização (Figura 18 e Figura 20). O valor de área apresentado corresponde à análise por cromatografia gasosa com *headspace* das amostras controlo e funcionalizada, após término da análise sensorial, apresentada anteriormente (Amostra B). Nenhuma das amostras possuía aroma adsorvido quantificável pelo olfato humano aquando desta medição. O valor de área apresentado foi normalizado pela fração de aroma incorporado. Da análise a estes valores foi possível concluir que as amostras funcionalizadas foram aquelas em que se verificou a libertação de uma maior quantidade de aroma, ao fim de 19 dias (465 horas) de exposição ao ar. Contrariamente, as amostras controlo apresentaram valores de área inferiores, tendo sido o menor valor obtido para a amostra controlo impregnado (43 contagens·min). A amostra funcionalizada impregnada apresentou um valor de área de 249 contagens·min. Para as amostras pulverizadas, tanto o controlo como a funcionalizada, apresentaram valores de área superiores, 157 e 327 contagens·min respetivamente. Tal vai de encontro ao referido anteriormente quanto ao mecanismo de libertação de aroma por parte das CDs, uma vez que as amostras funcionalizadas foram aquelas que libertaram maior quantidade de aroma. Assim, comprova-se a complexação do aroma com as β -CDs, tal como a libertação gradual do mesmo por cromatografia gasosa.

Uma vez que foi provada a influência do processo de esgotamento na capacidade de adsorção do aroma no algodão, foi também avaliada por cromatografia gasosa a amostra controlo processado. Assim 3 amostras, controlo, controlo processado e amostra funcionalizada (Amostra B) foram avaliadas por cromatografia gasosa com *headspace* tanto para a incorporação de aroma por impregnação como pulverização. As amostras em causa foram provenientes da avaliação sensorial realizada com o intuito de verificar se a capacidade de retenção do algodão tinha sido alterada aquando do processo de esgotamento. Na Tabela 6, presente no separador Painel de Avaliadores, encontra-se a fração de aroma incorporado para cada amostra. Nas Figuras 22 e 23 são apresentados os valores de área do pico de limoneno corrigido, para as amostras com carga de óleo de limão, pelo processo de impregnação e pulverização, para um período de exposição ao ar de 190 horas.

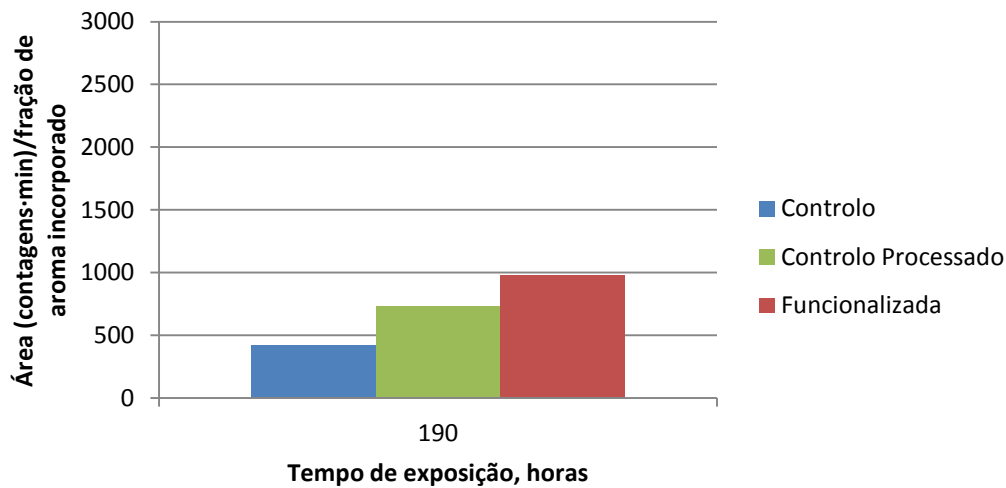


Figura 22 - Variação da área do pico do limoneno em função do tempo de exposição ao ar para as amostras sujeitas a carga por impregnação.

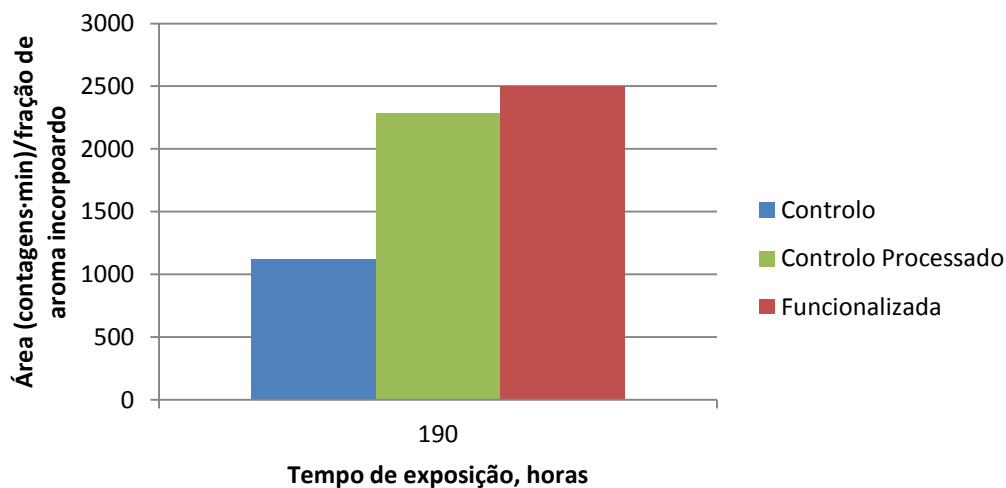


Figura 23 - Variação da área do pico do limoneno em função do tempo de exposição ao ar para as amostras sujeitas a carga por pulverização.

Com base nas figuras anteriores foi possível aferir que a amostra funcionalizada apresenta um valor superior de área em ambos os processos de incorporação, ou seja, uma maior libertação de aroma. Denota-se também diferença nos valores de área apresentados para as amostras controlo e controlo processado. Tal comprova que o processo de esgotamento altera não só a capacidade de adsorção como de libertação de aroma por parte da malha de algodão. Contudo quando comparados os valores de área obtidos para as amostras controlo processado e funcionalizada denota-se que esta última apresenta um valor superior de área. Com base nestes valores foi corroborada a hipótese referida anteriormente da libertação prolongada de aroma por parte do substrato funcionalizado. Uma maior quantidade de β -CDs ancoradas ao substrato tornaria este efeito mais notório, provocando uma maior variação de área entre o controlo processado e a amostra funcionalizada. Não obstante uma maior quantidade de β -CDs ancoradas ao substrato poderiam tornar este efeito “mensurável” pelo olfato humano e assim apresentar resultados satisfatórios para área em estudo.

4.2.3 Avaliação do potencial irritante cutâneo

De seguida apresentam-se os resultados relativos à determinação das propriedades da pele *in vivo* (eritema e TEWL), com recurso a sondas de corneometria, antes da aplicação das amostras têxteis em diferentes zonas do antebraço interno, e após as 4 horas de utilização.

Os resultados são apresentados representando-se a variação média, nas 4 horas, dos 3 indivíduos, para os parâmetros eritema, expresso em unidades arbitrárias corneométricas, UA, e TEWL, perda de água transepidérmica, expressa em $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$.

É de notar que tanto a variação do eritema, $\Delta\text{Eritema}$, como a variação da TEWL, ΔTEWL , foram calculadas subtraindo-se o valor verificado ao fim do período de contacto, ao valor registado inicialmente (valor basal) já que a diminuição de ambas as propriedades comprova a promoção do bem-estar da pele. Assim, os valores positivos nos gráficos representam sempre a melhoria verificada nas propriedades da pele. Na Figura 24 apresentam-se os resultados relativos à determinação do eritema e na Figura 25 apresentam-se os resultados relativos à determinação da TEWL.

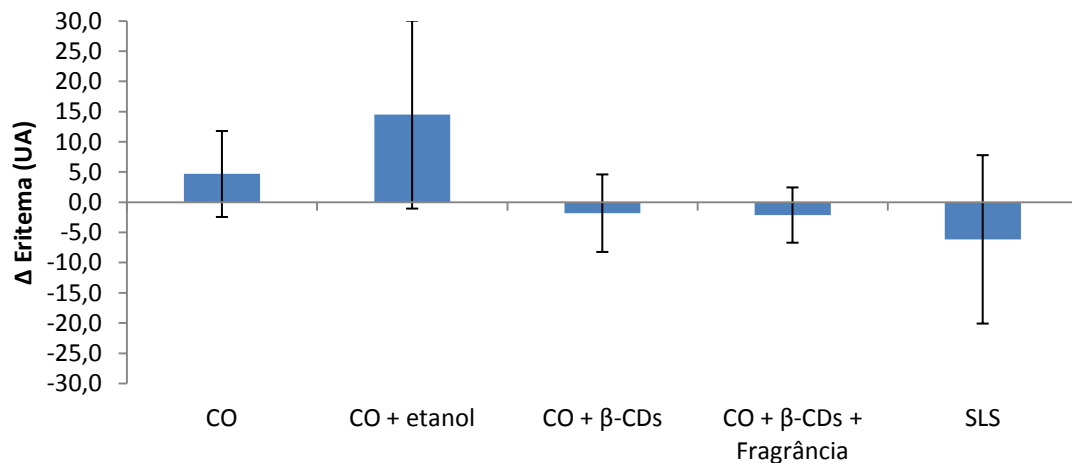


Figura 24 - Variação média do Eritema a 4 horas de simulação de utilização de amostras de algodão com diferentes acabamentos funcionais, amostra de algodão controlo e amostra de algodão com 50 μL de SLS, para as zonas de teste localizadas na face interna do antebraço.

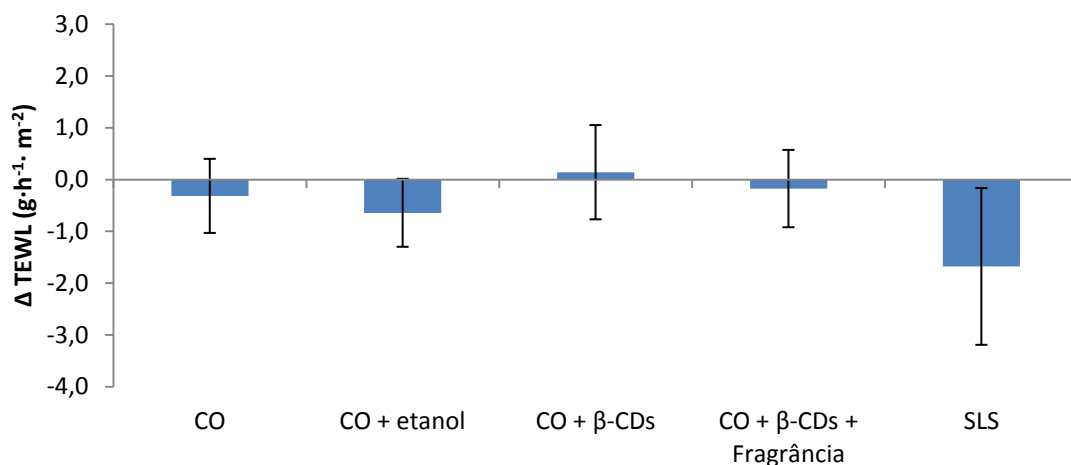


Figura 25 - Variação média da TEWL a 4 horas de simulação de utilização de amostras de algodão com diferentes acabamentos funcionais, amostra de algodão controlo e amostra de algodão com 50 μL de SLS, para as zonas de teste localizadas na face interna do antebraço.

Os resultados apresentados nas Figuras 24 e 25 mostram uma variabilidade significativa do comportamento da pele à aplicação das amostras e controlo referido, de indivíduo para indivíduo, o que resulta em valores médios de eritema e de perda de água transepidérmica com desvios padrões acentuados.

No que respeita os resultados obtidos para o controlo positivo para a *TEWL* e eritema- Sulfato de laurilo e sódio (SLS), foi possível verificar que a variação média do eritema e da *TEWL* registada para a amostra de algodão com SLS apresentou uma maior variação (negativa) quando comparada com as restantes amostras. Tal resultado demonstra, conforme esperado, que o SLS poderá apresentar potencial de irritação cutâneo, resultante da sua capacidade de alteração da função barreira do estrato córneo. No caso da *TEWL* essa variação foi mais significativa do que no eritema, tal como se pode confirmar pela observação das Figuras 24 e 25.

A análise estatística dos resultados compreendeu a realização do Teste T das Médias, para 2 amostras emparelhadas, tendo-se analisado cada uma das amostras de algodão e controlo positivo, SLS, em relação à amostra de algodão controlo (CO), utilizando-se um nível de confiança de 95%. Tal análise não permitiu detetar diferenças significativas entre a reação da pele à amostra de algodão controlo, e às restantes amostras testadas - algodão com acabamentos funcionais (etanol, β -CDS, β -CDs e fragrância) e algodão com controlo positivo para a perda de água transepidérmica e eritema. Deste modo, não foi possível concluir se as amostras de algodão testadas - controlo e com acabamentos funcionais – originariam ou não alterações na função barreira do estrato córneo da pele. De modo a obter resultados mais conclusivos dever-se-ia aumentar o número de voluntários. Tal poderia assegurar resultados com menor variabilidade, reduzindo os desvios e acentuando as diferenças entre o controlo positivo e as amostras têxteis.

4.3 Remoção de odores

No sentido de avaliar a capacidade de remoção de odores por parte do têxtil funcionalizado com β -CDs, 3 amostras, controlo, amostra A e amostra B foram sujeitas a um ambiente com fumo de tabaco. A intensidade do odor retido em cada amostra foi avaliada pelo painel de avaliadores.

Nas Figuras 26, 27 e 28 apresentam-se os resultados da avaliação sensorial. A análise é apresentada por ciclo de exposição tendo-se selecionado para cada ciclo a última avaliação por parte do painel (150 minutos), num total de 4 ciclos. Foi escolhido este tempo de exposição ao ar pois foi aquele onde se denotou uma maior diferença na intensidade do odor retido entre a amostra controlo e as amostras funcionalizadas.

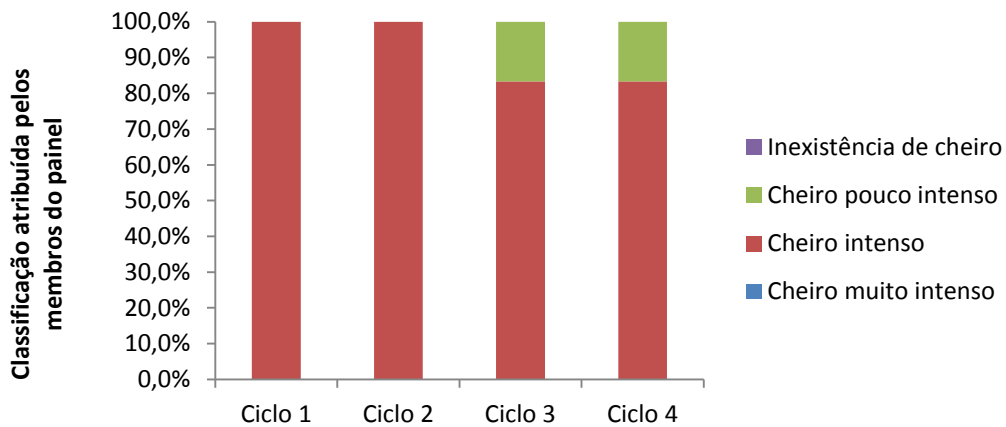


Figura 26 - Avaliação sensorial referente à amostra controlo para cada ciclo de exposição, ao fim de 150 minutos.

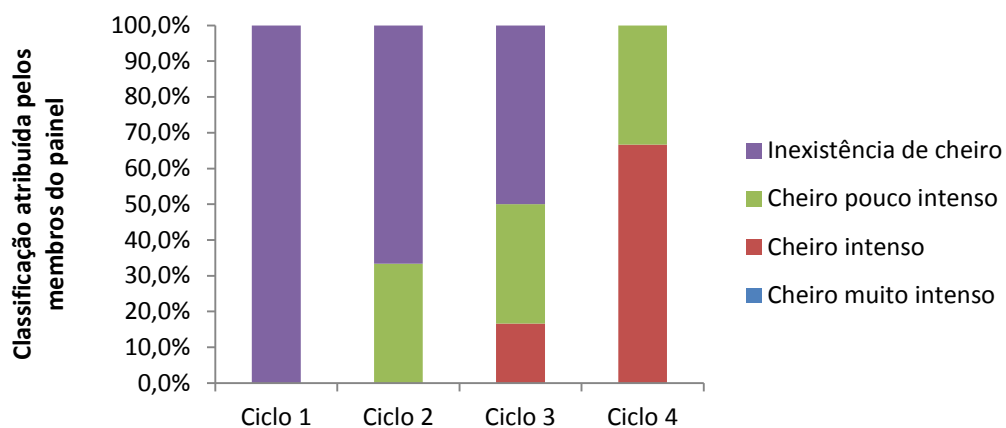


Figura 27 - Avaliação sensorial referente à amostra A para cada ciclo de exposição, ao fim de 150 minutos.

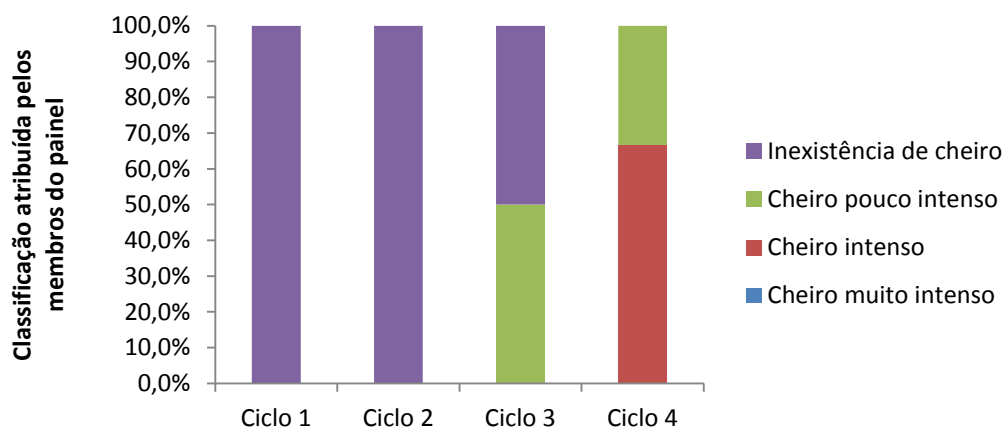


Figura 28 - Avaliação sensorial referente à amostra B para cada ciclo de exposição, ao fim de 150 minutos.

Pela observação dos três gráficos presentes nas figuras anteriores foi possível aferir que as amostras funcionalizadas, A e B, apresentavam menor intensidade de odor do que o controlo nos primeiros ciclos de exposição contudo com o aumento do número de ciclos (4º ciclo) essa diferença deixou de ser notória.

Para estas amostras aquando do contacto do substrato funcionalizado com o fumo do cigarro uma parte do odor terá ficado adsorvida no substrato e outra parte terá ficado retida no interior da cavidade das β -CDs

presentes no mesmo. Na avaliação por parte do painel, apenas o odor adsorvido à superfície do substrato foi avaliado. Assim, ao fim de 150 minutos quando o painel cheirou as amostras funcionalizadas não conseguiu persentir odor pois este encontrava-se aprisionado no interior da cavidade das β -CDs. Estes resultados demonstram a possível formação do complexo de inclusão entre a β -CDs e a molécula responsável pelo odor do fumo do cigarro. Ao fim de 4 ciclos de exposição a diferença na intensidade de odor retido pelas amostras funcionalizadas, A e B, deixa de ser sentida face ao controlo. Tal poderá demonstrar que a totalidade das β -CDs ancoradas ao substrato saturou e a capacidade de neutralizar odores terá deixado de ser eficaz. Entre as amostras A e B pouca diferença foi sentida na intensidade de odor retido pelo que a quantidade de β -CDs incorporadas, neste caso, não alterou o comportamento das amostras.

Uma vez que a alteração da capacidade de adsorção/libertação da malha tinha sido corroborada, este teste foi realizado contemplando também o controlo processado. Repetiu-se o mesmo procedimento para as amostras controlo, controlo processado e funcionalizada (Amostra B). As amostras foram novamente avaliadas pelo painel de avaliadores durante 150 minutos. A classificação obtida para as três amostras ao fim desse tempo encontra-se na Figura 29.

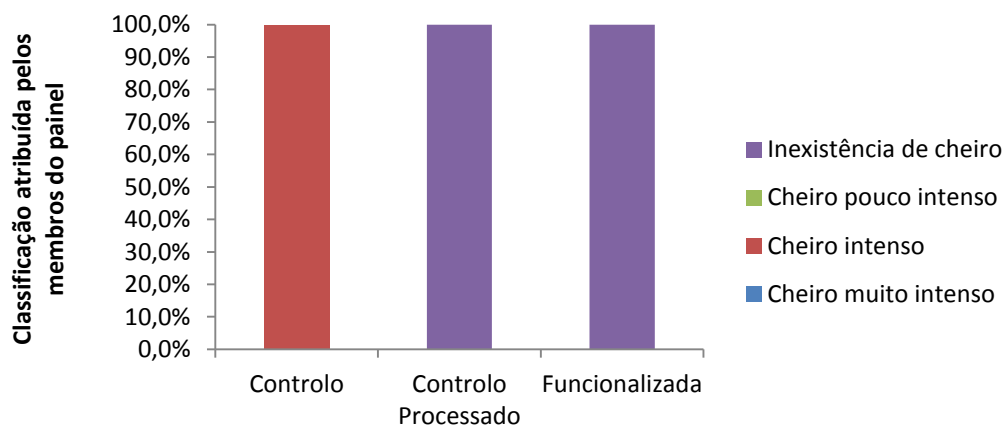


Figura 29 - Avaliação sensorial referente à amostra controlo, controlo processado e funcionalizada, ao fim de 150 minutos.

Com base nos resultados obtidos foi possível aferir que ao fim dos 150 minutos de exposição ao ar (tal como durante toda a avaliação sensorial) a amostra controlo processado e a amostra funcionalizada possuíram igualdade de intensidade de odor. O controlo por sua vez possui uma intensidade bastante superior. Assim provou-se mais uma vez que a capacidade de retenção da malha controlo foi alterada pelo processo de esgotamento e este foi o motivo pelo qual se denotava diferença de intensidade nos ensaios anteriores entre a amostra controlo e funcionalizada. Assim não se comprovou a capacidade de remoção de odores por parte do substrato funcionalizado com β -CDs, nestas condições de teste.

Porém na literatura encontra-se reportada esta capacidade para os substratos funcionalizados, de mascarar compostos com odores/sabores indesejáveis através do encapsulamento do mesmo com a β -CDs, (Andreaus, et al., 2010; Bhaskara-Amrit, et al., 2011). Assim, algumas razões para a não percepção desta

propriedade podem ser apontadas. Uma delas, conforme referido para o caso da libertação de aromas, prende-se com a baixa quantidade de β -CDs ancoradas no substrato de algodão. No sentido de tornar quantificável pelo olfato humano as diferenças de intensidade de odor entre a amostra controlo processado e a amostra funcionalizada poderia ser ancorada uma maior quantidade de β -CDs.

Outra razão a apontar incide nas condições extremas de exposição ao fumo de tabaco (concentração muito elevada) às quais as amostras foram submetidas.

5 Conclusões

Neste trabalho foram caracterizados dois substratos funcionalizados com β -CDs preparados por duas condições distintas, Amostras A e B. Recorrendo ao método espectrofotométrico com fenolftaleína para o doseamento de β -CDs em substrato sólido foi possível auferir que após a lavagem do processo a amostra A possuía $1,3 \pm 0,2$ mg β -CDs \cdot g⁻¹ CO e a amostra B $2,0 \pm 0,1$ mg β -CDs \cdot g⁻¹ CO. Concluindo-se que as condições usadas no processo de funcionalização da amostra B foram mais vantajosas pois garantiram uma maior quantidade de β -CDs incorporadas no substrato têxtil. Foi possível confirmar que ambas apresentaram solidez a 30 ciclos de lavagem. A amostra A apresentou uma percentagem de redução de β -CDs de 20,9%, superior à da amostra B de 11,7%. Assim, conclui-se que a condição à qual foi sujeita a amostra B foi a mais eficaz pois foi garantida uma maior quantidade de β -CDs ancoradas no substrato têxtil, tal como uma menor percentagem de redução.

Numa fase posterior foi incorporada uma solução 50% (v/v) de óleo de limão em etanol 70% nos substratos funcionalizados com β -CDs e no substrato controlo, por impregnação e pulverização.

Foi avaliada a libertação de aroma por parte destes com recurso a um painel de avaliadores e à cromatografia gasosa com *headspace*.

Na avaliação olfativa foi observado que as amostras funcionalizadas e as amostras controlo (sem CDs), não apresentaram diferenças no que respeitou à perceção de aroma, durante um período de 5 dias, 103 horas. Também com recurso a este método de avaliação foi possível concluir que o processo de esgotamento afetou a capacidade de adsorção de aroma da malha de algodão.

A cromatografia gasosa com *headspace* permitiu determinar que a libertação de limoneno (constituente principal do óleo de limão) foi superior para as amostras funcionalizadas ao longo do tempo, num período de exposição de 465 horas. Também foi confirmado que o processo de esgotamento altera a capacidade de libertação de aroma da malha de algodão, contudo prevalece a maior libertação de aroma por parte do substrato funcionalizado, para um tempo de exposição de 190 horas. A baixa quantidade de CDs presente na malha de algodão funcionalizada, não terá permitido ao painel sensorial perceber o mecanismo de libertação gradual do aroma, que foi comprovado com recurso à cromatografia gasosa com *headspace*. Assim, embora tenha sido comprovada a libertação gradual de aroma pelos têxteis desenvolvidos, esta não constitui um resultado satisfatório quando destinada a têxteis com libertação de fragrâncias promotoras de bem-estar.

No decurso deste projeto foi confirmada a capacidade de recarga do substrato funcionalizado com aroma por cromatografia gasosa, uma vez que o perfil de libertação de aroma foi semelhante para as amostras que sofreram carga e para as amostras que sofreram recarga (carga, lavagem e nova carga) para ambos os processos de incorporação de aroma.

Adicionalmente, foi avaliado o potencial irritante cutâneo dos têxteis aromáticos desenvolvidos. Foi verificada que a variação média do eritema e da TEWL registada para a amostra de algodão com SLS

apresentou uma maior variação (negativa) quando comparada com as restantes amostras, no entanto quando realizada a análise estatística dos resultados (com nível de confiança de 95%) não foi possível concluir se as amostras de algodão testadas - controlo e com acabamentos funcionais – originariam ou não alterações na função barreira do estrato córneo da pele.

Paralelamente foi avaliada a capacidade de remoção de odores (fumo de cigarro) dos substratos funcionalizados com β -CDs, com recurso à avaliação olfativa das amostras têxteis. Desta avaliação foi possível aferir que os têxteis funcionalizados com β -CDs não apresentaram capacidade de remoção de odores, nas condições de ensaio testadas.

5.1 Objetivos Realizados

O objetivo de desenvolver têxteis com papel ativo na libertação prolongada de fragrâncias, recorrendo a compostos com capacidade de complexar fragrâncias foi atingido. Contudo não foi verificada a capacidade de remoção de odores desagradáveis por parte dos têxteis funcionalizados com β -CDs. No caso da libertação prolongada de fragrâncias, embora se tenha comprovado tal mecanismo, este não apresenta validade para efeitos de aromaterapia e promoção de bem-estar, pois a diferença denotada na libertação de aroma não foi quantificável pelo olfato humano. Neste trabalho foram incorporadas β -CDs num substrato têxtil por um processo de esgotamento convencional, e através do método espectrofotométrico com a fenolftaleína foi possível quantificar as β -CDs ancoradas no mesmo e disponíveis para complexação com os odores/fragrâncias. Foi verificada também a solidez à lavagem dos substratos funcionalizados. Os métodos de caracterização dos têxteis produzidos foram a cromatografia gasosa e a avaliação sensorial por parte de um painel.

5.2 Limitações e Trabalho Futuro

A primeira limitação encontrada no desenvolvimento de têxteis com capacidade de remoção ou libertação de odores/fragrâncias foi a determinação da constante de formação entre as β -CDs e a fragrância por métodos que fossem possíveis de pôr em prática nas instalações da empresa onde este trabalho foi desenvolvido. Não obstante, a inexistência de um cromatógrafo gasoso na empresa foi outra das limitações, pois limitou o número de ensaios realizados relativos ao estudo da libertação de aromas por parte dos têxteis.

A inexistência de uma reta de calibração para a quantificação do limoneno foi outra das limitações encontradas, pois com esta seria possível determinar a cada medição se a quantidade libertada de limoneno se encontraria acima do limite de deteção do olfato humano.

Outro fator de bastante importância e que deve ser alvo de estudo consiste na incorporação de uma maior quantidade de β -CDs no substrato, tal como num processo de funcionalização que não altere a capacidade de adsorção/libertação de aroma ou odores da malha de algodão.

Em relação ao trabalho futuro, começa-se por realçar que experiências com outros aromas podem ser realizadas. Em desenvolvimentos futuros, podem ser alvo de estudo diferentes substratos têxteis (para aplicações em têxteis-lar e vestuário de primeira camada), de modo a comparar resultados no que toca à remoção ou libertação de odores/fragrâncias.

O trabalho futuro a realizar, deve ir ao encontro da otimização de produção de têxteis com capacidade de remoção ou libertação de odores/fragrâncias, bem como da sua caracterização. No que concerne ao painel de avaliadores, a avaliação deverá incidir no aroma libertado e não retido. Assim os resultados obtidos por esta metodologia e pela cromatografia gasosa com *headspace* poderiam ser alvo de comparação direta. Para tal, as amostras a avaliar pelo painel deveriam ser deixadas dentro de um recipiente por 1 hora e depois dar a cheirar aos membros do painel o ar libertado do têxtil, presente no recipiente.

Novos métodos de caracterização deveriam também ser contemplados, nomeadamente a tecnologia *e-nose*.

5.3 Apreciação final

A realização deste projeto permitiu-me adquirir competências técnicas na área dos processos/produtos têxteis, bem como solidificar conhecimentos na utilização dos equipamentos de espectroscopia UV/VIS, cromatografia gasosa e sondas de corneometria (*Mexameter*[®] MX 18 e *Tewameter*[®] TM 300).

Este projeto envolvia várias vertentes, desde a produção dos têxteis, à caracterização destes, seguindo-se várias metodologias, tratando-se por isso de um projeto com objetivos ambiciosos.

Os objetivos relativos ao desenvolvimento de metodologia para caracterização dos substratos foram atingidos, uma vez que a cromatografia gasosa com *headspace* foi apresentada como sendo conclusiva na caracterização de têxteis com a capacidade de libertação de fragrâncias. Foram desenvolvidos têxteis funcionalizados com β -CDs com solidez à lavagem (30 ciclos de lavagem). Embora tenha sido comprovada a libertação prolongada de fragrâncias por substratos têxteis funcionalizados, esta não apresentou resultados satisfatórios no que se refere à sua aplicação em aromaterapia. Não foi possível verificar a capacidade de remoção de odores por parte do mesmo substrato.

Deste modo, o trabalho desenvolvido neste projeto trouxe informação relevante para a produção e caracterização de têxteis funcionais.

Referências

- Andreaus, J., Dalmolin, M. C., Junior, I. B., e Barcellos, I. O. (2010). Aplicação de ciclodextrinas em processos têxteis. *Química Nova*, 33, 929-937.
- Arshak, k., Moore, E., Lyons, G. M., Harris, J., e Clifford, S. (2004). A review of gas sensors. *Sensor Review*, 24, 181-198.
- Bhandari, B. R., D'Arcy, B. R., e Thi Bich, L. L. (1998). Lemon Oil to Beta-Cyclodextrin Ratio Effect on the Inclusion Efficiency of Beta-Cyclodextrin and the Retention of Oil Volatiles in the Complex. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 1494-1499.
- Bhaskara-Amrit, U. R., Agrawal, P. B., e Warmoeskerken, M. M. (2011). Applications of beta-cyclodextrins in textiles. *AUTEX Research Journal*, 11.
- Brasileiro, J. S. (2011). *Microencapsulação de compostos bioativos: inovação em diferentes áreas*. Porto: Universidade Fernando Pessoa- Faculdade Ciências da Saúde.
- British Broadcasting Corporation, BBC. (17 de Janeiro de 2014). Acedido em 28 de Fevereiro de 2014, de: <http://www.bbc.com/news/technology-25776311>
- Cabral, L., Abidi, N., Hammond, A., e Hamood, A. (2012). Cotton Fabric Functionalization with Cyclodextrins. *Journal of Materials and Environmental Science*, 561-574.
- Chao-Xia, W., e Shui-Lin, C. (2004). Anchoring β -cyclodextrin to retain fragrances on cotton by means of heterobifunctional reactive dyes. *Coloration Technology*, 14-18.
- Cheng, S. Y., Yuen, C. M., Kan, C. W., e Cheuk, K. K. (2008). *Development of Cosmetic Textiles*. Institute of Textiles and Clothing, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong.
- Ciobanu, A., Landy, D., e Fourmentin, S. (2013). Complexation efficiency of cyclodextrins for volatile flavor compounds. *Food Research International*, 110-114.
- Ciobanu, A., Mallarda, I., Landy, D., Brabiec, G., Nistor, D., e Fourmentin, S. (2012). Inclusion interactions of cyclodextrins and crosslinked cyclodextrin polymers with linalool and camphor in Lavandula angustifolia essential oil. *Carbohydrate Polymers*, 1963-1970.
- Coelho, R. F. (2010). *Produção e Caracterização de Têxteis com Propriedades Hidratantes*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto/ Centro de Nanotecnologia e materiais técnicos funcionais e inteligentes.
- Costa, G., Pazzetto, R., Brol, F., e Matioli, G. (2007). Metodologia de seleção de cepas para produção da ciclodextrina glicosiltransferase e para purificação da enzima. *Acta Scientiarum Health Science*, 29, 45-50.
- Courage + Khazaka electronic GmbH. Obtido em Maio de 2014, de <http://www.courage-khazaka.de/index.php/en/products/scientific/130-mexameter>
- Cunha-Filho, M., e Sá-Barreto, L. C. (2007). Utilização de ciclodextrinas na formação de complexos de inclusão de interesse farmacêutico. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, 28, 1-9.
- Decock, G., Landy, D., Surpateanu, G., e Fourmentin, S. (2008). Study of the retention of aroma components by cyclodextrins by static headspace gas chromatography. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 297-302.
- Devan Chemicals. Acedido em Março de 2014, de http://www.devan.net/files/pdf/eSCENTial_A4_%20flyer_EN.pdf

- Dolotov, L. E., Sinichkin, Y. P., Tuchin, V. V., Utz, S. R., Altshuler, G. B., e Yaroslavsky, I. V. (2004). Design and Evaluation of a Novel Portable Erythema-Melanin-Meter. *Lasers in Surgery and Medicine*, 34, 127–135 .
- Dron, P. I., Fourmentin, S., Francine, C., Landy, D., e Surpateanu, G. (2008). Cyclophanes or Cyclodextrins: What is the Best Host for Aromatic Volatile Organic Compounds? *Supramolecular Chemistry*, 20, 473-477.
- Elsner, P., Berardesca, E., e Maibach, H. (1994). Bioengineering of the skin: water and the stratum corneum. *Chemical Rubber Company*.
- Fullerton, A., Fischer, T., Lahti, A., Wilhelm, K. P., Takiwaki, H., e Serup, J. (1996). Guidelines for measurement of skin colour and erythema. A report from the Standardization Group of the European Society of Contact Dermatitis. *Contact Dermatitis*, 35, 1-10.
- Gnioteck, K. (2003). Odour Measurements in textile Industry. *Fibres & Textiles*, 11, 53-58.
- Guarducci, Massimo. (2006). Textile product having a particular functional properties for the skin and process for the preparation thereof *Patente N.º WO2006106546 A1*. US.
- Isaac, V., Chiari, B. G., Magnani, C., e Corrêa, M. A. (2012). Análise sensorial como ferramenta útil no desenvolvimento de cosméticos. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, 4, 479-488.
- Lytess. (2008). Acedido em 28 de Fevereiro de 2014, de Products: <http://www.lytess.com/index.php/en/wat-inside/microencapsulation.html>
- Marinkovic, S. S., Bezbradice, D., e Skundric, P. (2005). *Microencapsulation on textile industry*. Belgrado, Serbia and Montenegro: Faculty of Technology and Metallurgy.
- Marques, H. M. (2010). A review on cyclodextrin encapsulation of essential oils and volatiles. *Flavour Fragrance Journal*, 25, 313–326.
- Martin Del Valle, E. M. (2004). Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochemistry*, 39, 1033-1046.
- Merino, E. F. (2011). Têxteis e Vestuário Desportivo. *Medicina Desportiva Informa*, 1-2.
- Monllor, P., Bonet, M. A., e Cases, F. (2007). Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics. *European Polymer Journal*, 43, 2481–2490.
- Nelson, G. (2002). Application of microencapsulation in textiles. *International Journal of Pharmaceutics* , 55-62.
- Nelson, G. (2008). Microencapsulates in textile coloration and finishing. *Society of Dyers and Colourist*, 21, 72-85.
- Neto, R. (2012). *Estudo da inclusão de ciclodextrinas em polímeros sintéticos*. Porto: Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- Nogueira, C. (2011). *Análise Sensorial de Produtos Têxteis*. Universidade do Minho.
- Noronha, J. F. (2003). *Análise Sensorial - Metodologia*. Escola Superior Agrária de Coimbra.
- Pinnagoda, J., Tupker, R. A., Agner, T., e Serup, J. (1990). Guidelines for transepidermal water loss (TEWL) measurement. A report from the Standardization Group of the European Society of Contact Dermatitis. *Contact Dermatitis*, 22, 164-178.
- Reuter, J., Huyke, C., Scheuven, H., Ploch, M., Neumann, K., Jakob, T., e Schempp, C. M. (2008). Skin tolerance of a new bath oil containing St. John's wort extract. *Skin Pharmacology and Physiology*, 21 , 306-311.

Rodrigues, S. N., Fernandes, I., Martins, I. M., Mata, V. G., Barreiro, F., e Rodrigues, A. E. (2008). *Microencapsulation of Limonene for Textile Application*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto; Instituto Politécnico de Bragança; Laboratório de Engenharia da Separação e Reação, Engenharia Química. American Chemical Society.

Sapo. Acedido em Maio de 2014, de <http://mulher.sapo.pt/atualidade/lancamentos/artigo/marca-portuguesa-lanca-t-shirt-com-aroma>

Shi, H., e Xin, J. H. (2007). *Cosmetic Textiles: Concepts, Application and Prospects*. The Hong Kong Polytechnic University, China, Institute of textiles & clothing.

Stewart, L. A. (1996). Patch testing to cosmetics and topical drugs. *American Journal of Contact Dermatitis*, 53-55.

Teixeira, C. S. (2010). *Microencapsulation of Perfumes for Application in Textile Industry*. Tese Doutoramento, Laboratório de Engenharia de Separação e Processo, Departamento de Engenharia Química, Porto.

Teles, M. (2010). Métodos Instrumentais de Análise. Instituto Superior de Engenharia do Porto.

Tessaro, E. P. (2008). Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas - Princípios e aplicações. Universidade Estadual de Campinas.

Tupker, R. A., Willis, C., Berardesca, E., Lee, C. H., Fartasch, M., Agner, T., e Serup, J. (1997). Guidelines on sodium lauryl sulfate (SLS) exposure tests. A report from the Standardization Group of the European Society of Contact Dermatitis. *Contact Dermatitis*, 37, 53-69.

Viegas, S., e Prista, J. (Novembro de 2009). Exposição profissional a formaldeído. *Saúde e tecnologia*, 4, 46-53.

Wang, C. X., e Chen, S. L. (2005). *Aromachology and its Application in the Textile Field*. Southern Yangtze University; Donghua University, College of Textile and Garments; College of Chemistry and Chemical Engineering.

Wang, C. X., e Chen, S. L. (2005). Fragrance-Release Property of Beta-Cyclodextrin Inclusion Compounds. *Journal of Industrial Textiles*, 34, 157-166.

Wang, R., e Yu, Z. (2007). Validity and Reliability of Benesi-Hildebrand Method. *Acta Physico- Chimica Sinica*, 23, 1353-1359.

Anexo A - Cálculo da constante de formação do complexo

No sentido de provar a formação do complexo de inclusão entre o aroma e as β -CDs incorporados no substrato têxtil, tentou-se determinar a constante de formação deste em solução.

O método selecionado para determinar esta constante foi o método de *Benesi-Hildebrand*. Este baseia-se na seguinte equação:

$$\frac{C_p^0}{\Delta A} = \frac{1}{\Delta \epsilon \cdot [C_B^0] \cdot K_a} + \frac{1}{\Delta \epsilon} \quad (\text{Equação A})$$

onde C_p^0 representa a concentração inicial do ativo, ΔA a mudança na absorvância na complexação, $\Delta \epsilon$ a variação da absorvância molar (complexo-ativo), C_B^0 a concentração inicial das β -CDs, C_B a concentração de β -CDs no equilíbrio/livres, e K_a a constante de formação do complexo, M^{-1} . Neste método são feitas algumas aproximações, nomeadamente: a absorvância molar das ciclodextrinas é zero ($\epsilon_B=0$) e a concentração inicial de ciclodextrinas é bastante superior à do ativo ($C_B^0 \gg C_p^0$).

Neste método, a concentração do ativo é fixada pelo que a concentração de ciclodextrinas varia para cada ensaio, registando-se a variação da absorvância observada na solução. Tendo em conta a variação deste parâmetro é calculada a diferença entre a absorvância da solução na ausência de ciclodextrinas e na presença das mesmas. Salienta-se que são adicionadas quantidades crescentes de CDs. Assim é possível traçar um gráfico onde se demonstra a relação linear entre $[C_p^0/\Delta A]$ e o inverso da concentração de ciclodextrinas, $[1/C_B^0]$. C_p^0 representa a concentração do ativo e ΔA a diferença da absorvância da solução na ausência e presença de β -CDs. Com a ordenada na origem da reta obtida é possível determinar primeiramente a variação da absorvância, $\Delta \epsilon$, e posteriormente determinar a constante de formação do complexo, K_a recorrendo ao valor do declive. Contudo, este método apresenta algumas condicionantes, que no caso deste trabalho foram determinantes para a inexistência de resultados válidos. A primeira é que a fração C_B/C_B^0 deve ser superior a 91%, garantindo assim que a concentração de CDs livres/no equilíbrio é aproximadamente igual à concentração inicial. Outro fator, e este determinante para a não obtenção de um resultado é que o rácio molar, ($r_0=C_B^0/C_p^0$) seja no mínimo superior a 20, pois uma das aproximações é que $C_B^0 \gg C_p^0$. Quando este rácio apresenta valores inferiores obtém-se pontos aleatórios, sem qualquer validade (Wang e Yu, 2007).

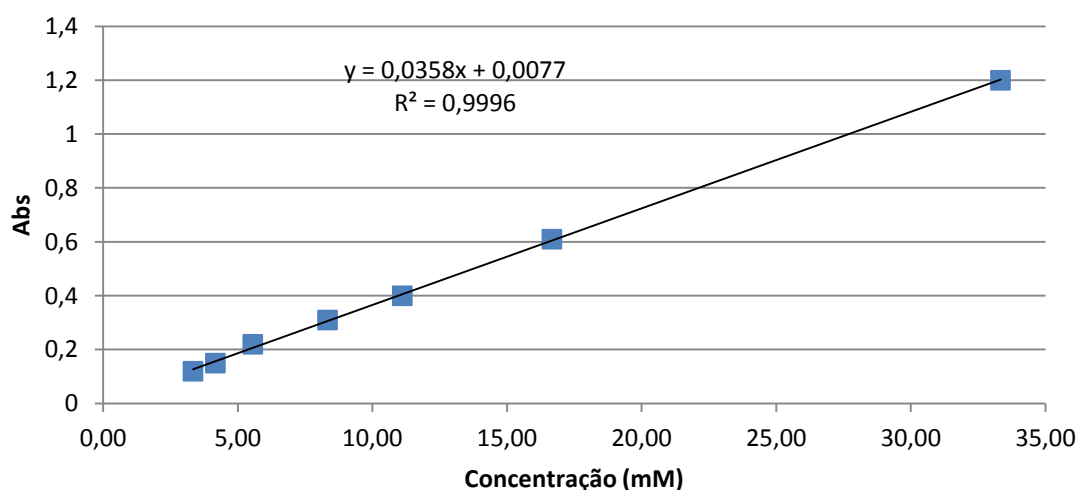
O método escolhido teve em conta que o objetivo era provar a formação do complexo β -CDs-aromas em solução. Contudo existem retratados na literatura valores da constante de formação das β -CDs com os aromas utilizados neste trabalho. No caso do óleo de limão encontra-se referência ao valor da constante de formação do complexo β -CDs-limoneno, sendo este o componente maioritário deste óleo. O método utilizado nestas determinações é a cromatografia gasosa com *headspace*. Na Tabela A encontram-se os valores das constantes de formação.

Tabela A – Valores da constante de formação entre as β -CDs e o limoneno ou cânfora.

Ativo/Aroma	Valor da Constante de Formação, M^{-1}
Limoneno	3162 (Ciobanu, et al., 2013)
Cânfora	2058 (Ciobanu, et al., 2013); (Ciobanua, et al., 2012)

Neste sentido, foi feito um levantamento dos aromas disponíveis no laboratório dos quais foram alvo de estudo o óleo de limão, lavanda, alecrim, rosmaninho, eucalipto e cânfora em pó. Foi feito um estudo preliminar destes aromas em UV-VIS e tendo em conta os resultados obtidos foram selecionados o óleo de limão e a cânfora, pois eram aqueles que possuíam espectros com picos mais distintos. O estudo destes aromas foi feito em meio totalmente aquoso, totalmente etanólico e 50% (v/v) água/etanol.

Para a cânfora foi selecionado o meio 50% (v/v) água/etanol, e traçada a reta de calibração deste aroma em UV-VIS, Figura A. Preparou-se uma solução mãe com uma dada concentração, a partir da qual se efetuaram várias diluições para a elaboração da referida reta. Esta cetona possui o seu pico máximo de absorção nos 287 nm, comprimento de onda no qual foram feitas as medições. A reta de calibração obtida foi $y = 0,0358x + 0,0077$ onde y é absorvância e x a concentração deste aroma, em mM. O fator de correlação encontrado foi de 0,9996. O limite de deteção foi de 0,34 mM e o limite de quantificação 1,14 mM.

**Figura A** – Reta de calibração da cânfora.

Após várias experiências foi detetado que a condição referida anteriormente, de que o rácio, r_0 , deveria ser superior a 20 não era possível de atingir sendo o ativo a cânfora. Tal acontece porque como se pode verificar pela Figura A, para concentrações muito baixas (na ordem dos 0,01 mM) entra-se na zona de medição amplamente atingida pelo erro de medição do equipamento. Por outro lado não foi possível aumentar, para um valor suficientemente elevado, a concentração de β -CDs pois a solubilidade destas é

reduzida. Utilizou-se ainda uma solução de hidróxido de sódio para poder aumentar a concentração de β -CDs de maneira a respeitar o valor do rácio. Contudo, o facto de se usar uma base forte levava a uma alteração do pH e este parâmetro afeta o valor da absorvância da solução pelo que se teve de refutar esta opção. Por norma faz-se variar a concentração de β -CDs entre 10^{-4} a 10^{-3} M enquanto a concentração do ativo deve rondar os 10^{-5} M. Este método pode ainda ser utilizado recorrendo à técnica de fluorimetria, a qual não revelou nenhum resultado válido.

Foi ainda alvo de estudo o óleo de limão como ativo. Contudo, o problema deste ativo prendia-se na falta de miscibilidade das fases, no caso de usar como meio a água ou uma solução de 50% etanol/água. Utilizaram-se por isso outros solventes, polares e apolares, como etanol, dimetilformamida, hexano e ciclohexano. No entanto, estes ou não dissolviam as β -CDs ou não apresentavam um sinal preciso no UV-VIS pelo que o seu uso teve também de ser refutado.

Anexo B - Cálculo dos limites de deteção e quantificação

Para cálculo dos limites de deteção e quantificação da reta de calibração obtida para a quantificação das β -CDs em solução utilizaram-se as equações apresentadas de seguida. Primeiramente foi calculado o desvio padrão da regressão linear, $S_{y/x}$, calculado com base na equação B1.

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{N - 2}} \quad \text{Equação B1}$$

onde N é o número de padrões da curva de calibração. O valor de $S_{y/x}$ encontrado foi de 0,43.

Uma vez determinado o desvio padrão da regressão linear, efetuou-se o cálculo do desvio padrão da ordenada na origem, s_b . Para esta determinação utilizou-se a equação B2.

$$S_b = S_{y/x} \times \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{N \times \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Equação B2}$$

O valor de s_b encontrado foi de 0,16. Com este valor foi possível finalmente determinar os limites pretendidos. O limite de quantificação (x_{LQ}) e deteção (x_{LD}) foram calculados recorrendo-se à equação B3 e B4 respetivamente.

$$x_{LD} = \frac{3 \times s_b}{a} \quad \text{Equação B3}$$

$$x_{LQ} = \frac{10 \times s_b}{a} \quad \text{Equação B4}$$

onde a é o declive da reta de calibração (Teles, 2010).

Anexo C – Avaliação sensorial amostra A

Neste anexo encontram-se os dados relativos à avaliação sensorial por parte do painel de avaliadores referente à amostra A (funcionalizada com β -CDs).

Nas Figuras B1, B2, B3 e B4 são apresentados os resultados referentes à avaliação por parte dos membros do painel para a amostra funcionalizada A. Esta avaliação teve a duração de 14 dias (335 horas). Na Tabela B são apresentados os valores da fração de aroma incorporado para as 4 amostras em estudo. Convém referir que o período compreendido entre as 55 horas e as 159 horas foi suprimido das representações gráficas das Figuras B1 a B4, uma vez que a perceção sensorial da intensidade da fragrância se manteve constante durante o período referido, para todas as amostras em análise, para a totalidade do painel de avaliação. Os resultados obtidos para esta avaliação foram semelhantes aos apresentados para a amostra B.

Tabela B - Fração de aroma incorporado para as amostras em estudo.

Amostra	Fração de aroma incorporado
Controlo impregnada	0,32
Funcionalizada impregnada	0,30
Controlo pulverizada	0,10
Funcionalizada pulverizada	0,13

Nas Figuras B1 e B2 apresentam-se os resultados da avaliação sensorial para as amostras que sofreram impregnação.

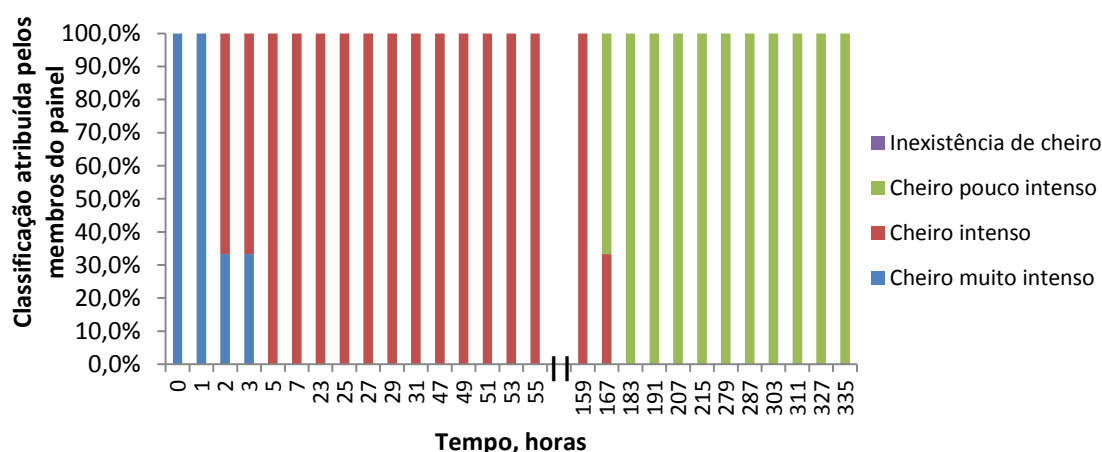


Figura B1 - Avaliação sensorial referente à amostra controlo impregnada.

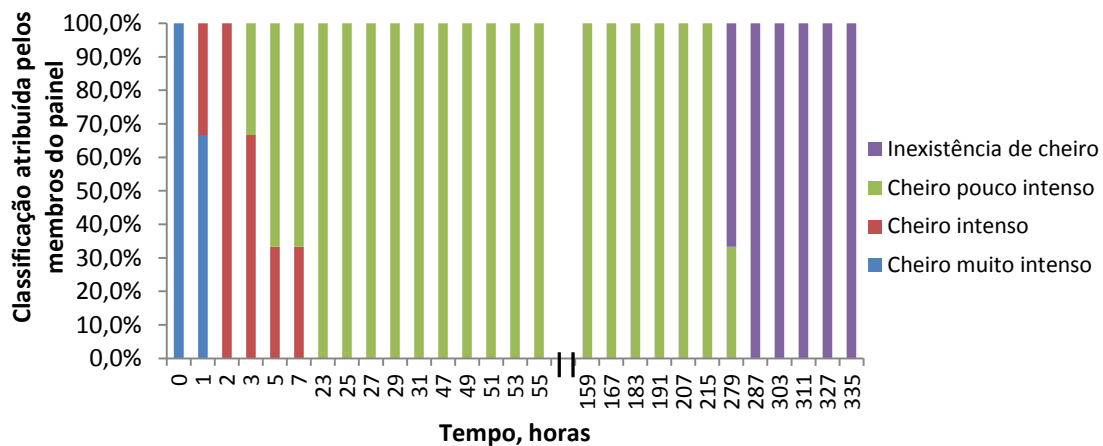


Figura B2 - Avaliação sensorial referente à amostra funcionalizada impregnada.

Comparando as duas amostras que sofreram impregnação foi visível que nos primeiros dias surge diferença entre as amostras. No 2º dia (25 horas), a totalidade dos voluntários aponta para uma maior intensidade da amostra controlo. A diferença manteve-se ao longo do teste, até que a amostra funcionalizada perdeu o aroma na totalidade no 12º dia (287 horas) e o controlo manteve um cheiro pouco intenso.

Nas Figuras B3 e B4 apresentam-se os resultados da avaliação sensorial para as amostras que sofreram pulverização.

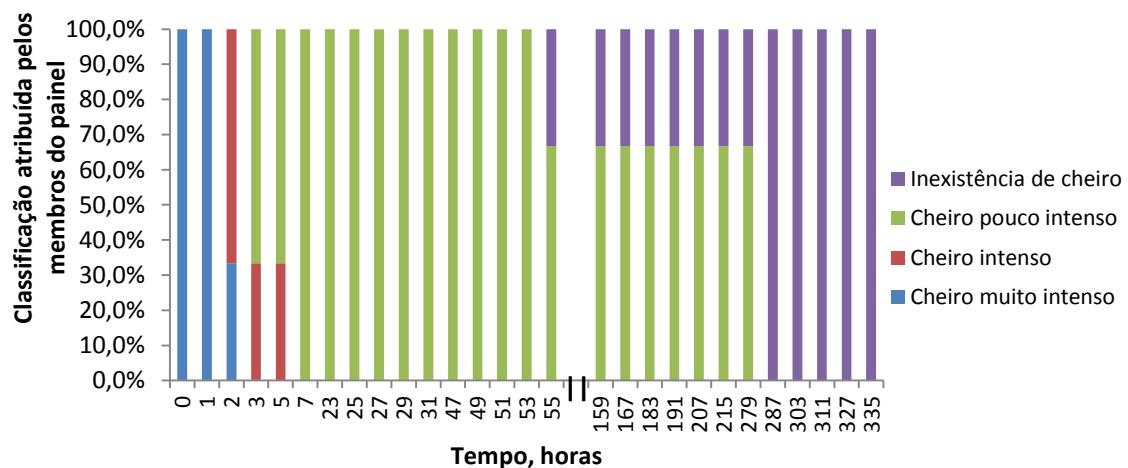


Figura B3 - Avaliação sensorial referente à amostra controlo pulverizada.

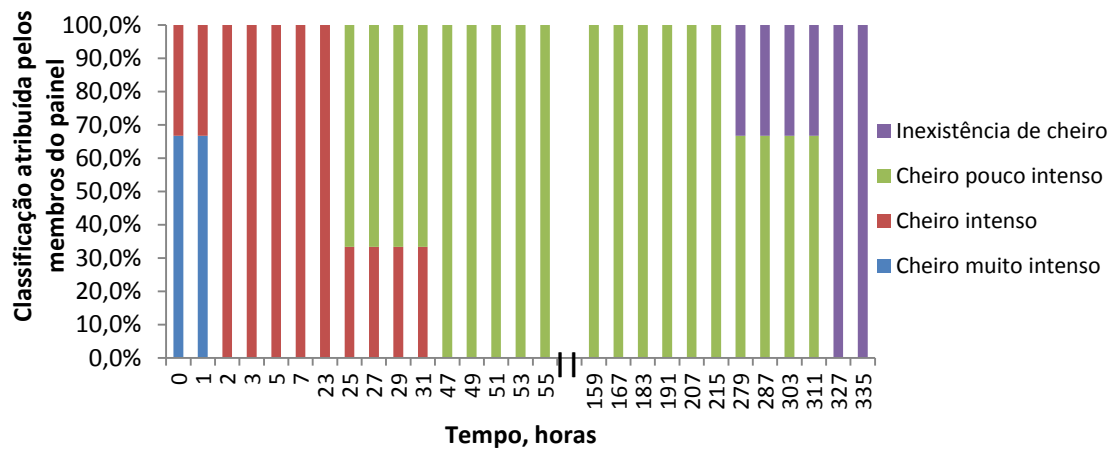


Figura B4 - Avaliação sensorial referente à amostra funcionalizada pulverizada.

No caso das amostras pulverizadas, o controlo apresenta nos momentos iniciais da avaliação uma intensidade de aroma inferior. A partir do 3º dia, 47 horas, ambas possuem avaliação semelhante por parte do painel. Apenas diferem no dia em que perdem a totalidade do aroma retido, para a amostra controlo foi no 12º dia (287 horas) de avaliação e para a amostra funcionalizada no 14º dia (327 horas), isto para a totalidade dos membros do painel.

Anexo D – Avaliação sensorial controlo processado

Neste anexo encontram-se os dados relativos à avaliação sensorial por parte do painel de avaliadores referente à adição da amostra controlo processado. Esta avaliação surgiu com o intuito de perceber se processo de esgotamento das CDs altera a capacidade de adsorção/libertação do aroma do algodão. Assim, a amostra controlo processado corresponde à malha controlo sujeita ao contacto com o agente de dissolução e agente de *cross-linking* usados no processo de funcionalização com β -CDs. A amostra funcionalizada avaliada corresponde à amostra B. Nas Figuras C1 a C3 são apresentados os resultados obtidos para as amostras pulverizadas. Esta avaliação teve duração de 5 dias (103 horas).

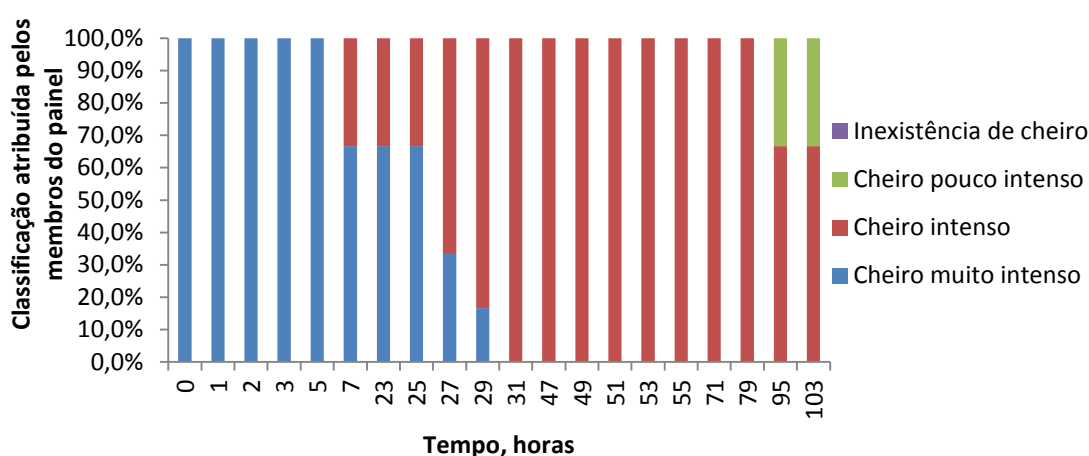


Figura C1 - Avaliação sensorial referente à amostra controlo pulverizada.

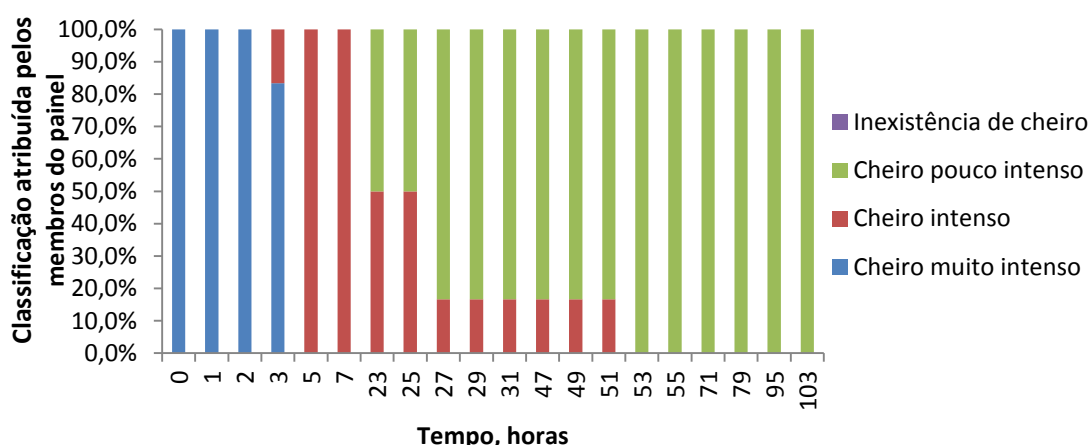


Figura C2 - Avaliação sensorial referente à amostra controlo processado pulverizada.

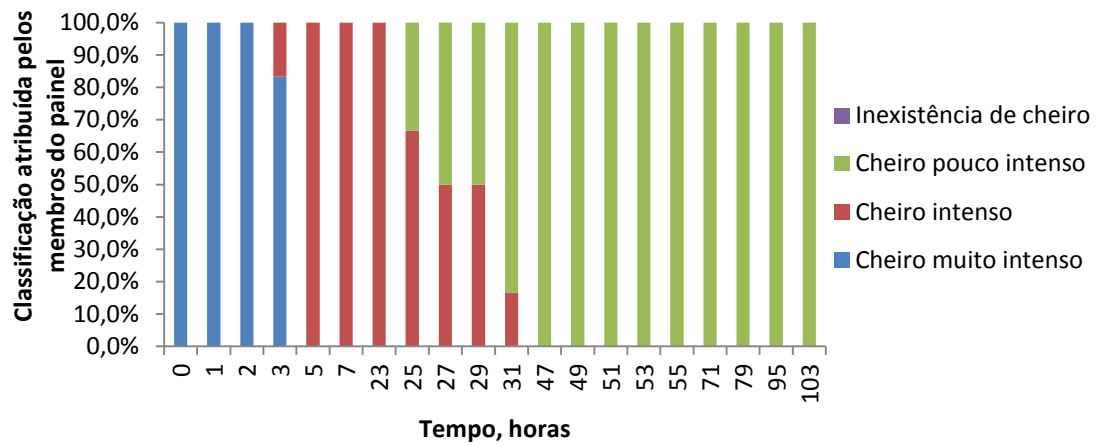


Figura C3 - Avaliação sensorial referente à amostra funcionalizada pulverizada.

No caso das amostras pulverizadas, foi apenas visível uma igualdade de intensidade de aroma nas 3 primeiras horas para a totalidade das amostras. A partir das 7 horas foi visível que a intensidade de aroma atribuída à amostra controlo foi superior e esta se manteve até ao término da avaliação sensorial.